Chem. 211

LEHRBUCH

DER

ORGANISCHEN CHEMIE

VON

H. LIMPRICHT.

ZWEITE ABTHEILUNG.

BRAUNSCHWEIG,
C. A. SCHWETSCHKE UND SOHN.
(M. BRUHN.)
1861.

134 D.

☛ *Die dritte (Schluss-) Abtheilung erscheint Mitte Januar 1862.*

Chem. 211 7

LEHRBUCH

DER

ORGANISCHEN CHEMIE

VON

H. LIMPRICHT.

ZWEITE ABTHEILUNG.

BRAUNSCHWEIG,
C. A. SCHWETSCHKE UND SOHN.
(M. BRUHN.)
1861.

184 D.

☛ *Die dritte (Schluss-) Abtheilung erscheint Mitte Januar 1862.*

BIBLIOTHECA
REGIA
MONACENSIS.

Das Furfurol bildet sich bei trockner Destillation des Zuckers und Holzes (Völckel, Ann. 85, 63), und wenn Kleie, Mehl, Stärke, Gummi, Holzfaser u. s. w. mit verdünnter Schwefelsäure oder Chlorzink destillirt werden (immer zugleich mit Aceton). — Man destillirt 1 Th. Kleie mit 1 Th. englischer Schwefelsäure und 2 Th. Wasser in einer kupfernen Blase bis der Geruch nach schwefliger Säure stark auftritt, mischt das Destillat mit Kochsalz und destillirt nochmals ab, bis Ammoniak aus dem Uebergehenden kein Furfuramid mehr abscheidet; das bei der zweiten Destillation abgeschiedene ölförmige Furfurol wird entfernt, die wässrige Flüssigkeit nochmals mit Kochsalz destillirt oder mit Ammoniak vermischt, um Furfuramid zu fällen; die Ausbeute beträgt 2,5 bis 3,6 Proc. von der angewandten Kleie. — v. Babo (Ann. 85, 100) zieht es vor 3 Th. Kleie mit 1 Th. Chlorzink und so viel Wasser, dass die Masse davon ganz durchdrungen ist, zu destilliren. — Das mit Chlorcalcium entwässerte und frisch destillirte Furfurol ist eine fast farblose Flüssigkeit, die sich aber bald dunkler färbt, nach bitteren Mandeln und Zimmt riecht, sich leicht in Weingeist, in 11 Th. Wasser von 13° löst, bei 16° das spec. Gew. 1,164 besitzt und bei 162° siedet.

In schlecht verschlossenen Gefässen verwandelt es sich mit der Zeit in einen schwarzen Theer; concentrirte Schwefelsäure löst es in der Kälte und Wasser scheidet es aus der Lösung wieder ab, warme concentrirte Schwefelsäure oder Salzsäure färben es dunkelbraun, kalte oder warme Kalilauge lösen es und Säuren fällen aus der Lösung ein Harz, Chlor bildet damit schwarze harzartige Producte.

Von Braunstein oder chromsaurem Kalium und Schwefelsäure wird das Furfurol in braune Substanzen übergeführt, selbst von verdünnter Salpetersäure wird es zu Oxalsäure oxydirt; kocht man jedoch die wässrige Lösung mit Silberoxyd, so scheidet sich metallisches Silber ab und aus dem Filtrat krystallisirt beim Verdunsten pyroschleimsaures Silber. (Schulz, Schwanert.) — Auch andere Reactionen lassen es als einen Aldehyd erscheinen, der sich aber nicht den Aldehyden der fetten Säuren, sondern denen der aromatischen Säuren (z. B. dem Salicylaldehyd) analog verhält: Frisch dargestelltes Furfurol löst sich mit der grössten Leichtigkeit in concentrirten Lösungen der sauren schwefligsauren Alkalien und beim Verdunsten der Lösungen scheiden sich krystallinische Verbindungen ab (Schwanert); mit Ammoniak bildet es Furfuramid (Fownes l. c.):

$$3\,C_5H_4O_2 + 2\,NH_3 = \underset{\text{Furfuramid.}}{C_{15}H_{12}N_2O_3} + 3\,H_2O,$$

und das Furfuramid wird durch Erhitzen oder Kochen mit Kalilauge in ein isomerisches Alkaloid, Furfurin, verwandelt; mit Schwefelammonium bildet es Thiofurfol (Cahours):

$$C_5H_4O_2 + H_2S = \underset{\text{Thiofurfol.}}{C_5H_4OS} + H_2O.$$

Thiofurfol, C_5H_4OS. — Durch die verdünnte Lösung des Furfuramids in Weingeist wird langsam Schwefelwasserstoff geleitet und das niederfallende gelbe krystallinische Thiofurfol mit Weingeist gewaschen. — Es schmilzt beim Erhitzen und liefert ein Sublimat, $C_9H_8O_2$, das nach dem Umkrystallisiren aus Weingeist in farblosen

langen Nadeln erscheint, sich wenig in warmem Wasser, mehr in warmem Weingeist oder Aether löst und von Salpetersäure in Oxalsäure verwandelt wird. (Cahours.)

§. 265. Furfuramid, $C_{15}H_{12}N_2O_3 \left[\left.\begin{array}{l}C_5H_4O\\ C_5H_4O\\ C_5H_4O\end{array}\right\}N_2\right]$. — Furfurol oder die wässrige Lösung desselben lässt man mit Ammoniak vermischt einige Tage stehen, worauf sich das Furfuramid als voluminöse Krystallmasse abscheidet. — Aus heissem Weingeist schiesst es in zu Büscheln vereinigten kurzen weissen Nadeln an, die sich beim Aufbewahren bräunen, nicht in kaltem Wasser, leicht in Weingeist und Aether löslich sind, beim Erhitzen auf 110° bis 120° oder Kochen mit verdünnter Kalilauge in Furfurin übergehen, von Säuren sogleich, von kochendem Wasser langsam in Furfurol und Ammoniak zerlegt werden, und mit Schwefelwasserstoff in weingeistiger Lösung Thiofurfol und Schwefelammonium bilden. (Fownes.)

Furfurin, $C_{15}H_{12}N_2O_3$. — Getrocknetes Furfuramid wird in verdünnte siedende Kalilauge eingetragen und nach 15 Minuten dauerndem Kochen das beim Erkalten erstarrende Oel — Furfurin — mit kaltem Wasser gewaschen und durch Lösen in heisser wässriger Oxalsäure in das oxalsaure Salz verwandelt. Die Krystalle desselben, welche sich beim Erkalten absetzen, werden aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, wieder in kochendem Wasser gelöst und mit Ammoniak vermischt, worauf beim Erkalten weisse Krystalle von Furfurin anschiessen. (Fownes.) — Furfurin entsteht, wenn Furfuramid ½ Stunde auf 110° bis 120° erhitzt oder durch das auf diese Temperatur gebrachte Furfurol Ammoniakgas geleitet wird. (Bertagnini, Ann. 88, 128.) — Weisse seidenglänzende, zarte Nadeln, leicht löslich in Aether und Weingeist, löslich in 137 Th. kochendem, unlöslich in kaltem Wasser und schon unter 100° zu einem farblosen Oele schmelzend. Die Lösungen reagiren stark alkalisch.

Salzsaures Furfurin, $C_{15}H_{12}N_2O_3, HCl + H_2O$. Feine seidenglänzende, zu Büscheln vereinigte, leicht lösliche Nadeln, deren Lösung mit Platinchlorid einen hellgelben Niederschlag, $C_{15}H_{12}N_2O_3, HCl, PtCl_2$, giebt, welcher aus Alkohol in langen Nadeln anschiesst. — Oxalsaures Furfurin. Das neutrale Salz bildet in Wasser leicht lösliche Nadelbüschel. Das saure Salz, $C_{15}H_{12}N_2O_3, C_2H_2O_4$, besteht aus durchsichtigen, in kaltem Wasser schwer löslichen Tafeln. (Fownes.)

§. 266. Aus verschiedenen Seealgen (Fucus nodosus, F. vesiculosus, F. serratus) hat Stenhouse (Ann. 74, 278) durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure ein dem Furfurol isomerisches und sehr ähnliches, aber doch in einigen Eigenschaften abweichendes Liquidum erhalten, das er Fucusol nennt. — Das spec. Gew. bei 13°,5 ist 1,150, es siedet zwischen 171° und 172°, löst sich in 14 Th. Wasser von 13°, weit weniger in Ammoniak, als Furfurol und damit Fucusamid bildend, das von kochender Kalilauge in Fucusin verwandelt wird. Diese Basis lässt sich nicht durch Krystallisation aus Wasser, Weingeist oder Aether reinigen, sondern muss in das gut krystallisirende salpetersaure Salz verwandelt werden, aus dessen Lösung es sich nach dem Vermischen mit Ammoniak in platten, sternförmig vereinigten Krystallen absetzt; es löst sich in 2400 Th. Wasser von 8°, während Furfurin 4800 Th. bedarf; das salpetersaure Salz und die Platinverbindung schiessen in anderen Krystallen an, als die entsprechenden Furfurinverbindungen.

§. 267. Von Malaguti (Compt. rend. 22, 856) ist bei der trocknen Destillation des schleimsauren Ammoniums eine Bipyromucamid ge-

nannte Verbindung erhalten, welche die Zusammensetzung eines Amids der Pyroschleimsäure, diese zweibasisch genommen, besitzt: $C_5H_6N_2O$ $= \left.\begin{matrix} C_5H_2O \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$. Wir nennen diese Verbindung hier **Carbopyrrolamid**.

Das schwarze stinkende Destillat des schleimsauren Ammoniums wird im Wasserbade verdunstet, der krystallinische Rückstand zwischen Papier abgepresst und wiederholt aus Weingeist umkrystallisirt. — Aus pyroschleimsaurem Ammonium entsteht diese Verbindung nicht bei trockner Destillation. — Sie bildet Blättchen, die bei 176° schmelzen, bei 130° bis 133° wieder erstarren, sich wenig in kaltem Wasser, leichter in Weingeist und Aether lösen.

Nach Untersuchungen von Schwanert *) zerlegt sich das Carbopyrrolamid beim Erhitzen mit Barythydrat in zugeschmolzenen Röhren in Ammoniak und das Bariumsalz einer Säure, $C_5H_5NO_2$, der Carbopyrrolsäure. Der Inhalt der Röhren wird in heissem Wasser gelöst, bis zur Entfernung des Ammoniaks gekocht, mit Kohlensäure der überschüssige Baryt gefällt und das Filtrat verdunstet; das Bariumsalz, $C_5H_4BaNO_2$, krystallisirt in weissen perlmutterglänzenden Blättchen, die häufig etwas röthlich gefärbt sind und beim Erhitzen Pyrrol liefern. Die möglichst concentrirte kalte Lösung des Bariumsalzes giebt mit Salzsäure einen weissen krystallinischen Niederschlag der Carbopyrrolsäure, die aus der Lösung in wenig heissem Alkohol in kleinen schmutzig weissen Krystallen anschiesst. Bei trockner Destillation zerlegt sie sich in Kohlensäure und Pyrrol. Wird die wässrige Lösung der Säure oder das Bariumsalz mit überschüssiger Salzsäure bis auf 60° erwärmt, so entweicht 1 Mol. Kohlensäure und es scheidet sich Pyrrolroth in gelben, rothen oder braunen Flocken aus. Die Zersetzung geht nach der Gleichung vor sich:

$$\underset{\text{Carbopyrrolsäure.}}{C_5H_5NO_2} = CO_2 + \underset{\text{Pyrrol.}}{C_4H_5N};$$

und das Pyrrol zersetzt sich bei Einwirkung der Säuren, wie Anderson (Ann. 105, 349) schon gefunden hat, in Pyrrolroth.

Obgleich diese Versuche noch nicht genügen, eine sichere Entscheidung über die Natur des Carbopyrrolamids zu fällen, so deuten sie doch schon Wege an, auf welchen man das Ziel erreichen wird. Es mag hier noch erwähnt werden, dass die Carbopyrrolsäure der Carbanilidsäure (Anthranilsäure) entspricht, welche erst später beschrieben wird; beide zerfallen nach folgenden Gleichungen:

$$\underset{\text{Anthranilsäure.}}{C_7H_7NO_2} = CO_2 + \underset{\text{Anilin.}}{C_6H_7N};$$

$$\underset{\text{Carbopyrrolsäure.}}{C_5H_5NO_2} = CO_2 + \underset{\text{Pyrrol.}}{C_4H_5N}.$$

§. 268. **Pyrrol**, C_4H_5N. — Diese Basis wurde schon von Runge bemerkt, aber erst von Anderson (Ann. 80, 63; 105, 349) aus den Producten der trocknen Destillation thierischer Materien abgeschie-

*) Die vollständige Abhandlung ist Ann. 116, 257 erschienen.

den. Schwanert beobachtete 1860, dass bei trockner Destillation des schleimsauren Ammoniums Pyrrol in ziemlich beträchtlicher Menge auftritt; ferner stellte er es aus dem Carbopyrrolamid und der Carbopyrrolsäure dar. Endlich scheint es auch bei trockner Destillation des zuckersauren Ammoniums gewonnen zu werden. — Knochenöl wird für sich destillirt bis $^1/_{12}$ übergegangen ist; das auf dem wässrigen Destillat schwimmende Oel wird abgehoben, mit verdünnter Schwefelsäure geschüttelt und die vom neutralen Oele getrennte saure Lösung der Basen destillirt, wobei unreines Pyrrol übergeht. Dasselbe wird mit dem fünf- bis sechsfachen Gewicht Kalihydrat in einem Kolben mit aufgesetztem Kühlrohre anhaltend erhitzt, zuletzt bis fast zum Rothglühen, dann mit gesenktem Kühlrohre das Pyrrol abdestillirt und für sich rectificirt. — Schleimsaures Ammonium unterwirft man der trocknen Destillation, hebt das auf dem wässrigen Destillat schwimmende braune Oel ab, entwässert letzteres mit Kalihydrat und destillirt mit eingesenktem Thermometer.

Das Pyrrol ist eine farblose Flüssigkeit, die sich an der Luft bräunt, in hermetisch verschlossenen Gefässen lange unverändert aufbewahrt werden kann, angenehm ätherartig riecht, süss und stechend schmeckt, in Wasser unlöslich ist, von Säuren langsam gelöst wird, das spec. Gew. 1,077 besitzt und bei 133° siedet. — Ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspahn wird im Pyrroldampfe augenblicklich purpurroth gefärbt. Kalte Salzsäure löst es unverändert, beim Erwärmen scheidet sich eine rothe flockige Substanz, Pyrrolroth, ab, die eine nicht zu verdünnte Lösung gallertartig gestehen macht; in der Kälte tritt dieselbe Umwandlung langsam ein. — Platinchlorid färbt die salzsaure Pyrrollösung dunkel und bald scheidet sich ein schwerer platinhaltiger Niederschlag ab. Beim Kochen mit Salpetersäure bildet sich eine dunkelrothe Lösung, aus welcher Wasser ein gelbes Harz fällt; bei fortgesetztem Kochen entsteht Oxalsäure. — Die alkoholische Pyrrollösung giebt mit Sublimat einen weissen, kaum krystallinischen Niederschlag, $\mathrm{C_4H_5N, 4HgCl}$, mit Chlorcadmium ebenfalls einen weissen krystallinischen Niederschlag, $\mathrm{2\,C_4H_5N, 3\,CdCl}$.

Pyrrolroth ist schwierig von constanter Zusammensetzung zu erhalten. Am schönsten wird es gewonnen, wenn man Pyrrol in verdünnter Schwefelsäure löst, erhitzt bis sich die rothen Flocken deutlich abgeschieden haben, filtrirt, mit heissem Wasser auswäscht, mit wenig verdünnter Kalilauge übergiesst und diese wieder durch Auswaschen entfernt. Bei anhaltendem Kochen der sauren Pyrrollösung färbt sich das Pyrrolroth immer dunkler. — Es ist eine orangerothe, leichte, poröse, amorphe Substanz, die sich nicht in Wasser, wenig in kochendem Weingeist und Aether löst; Säuren und Alkalien lösen es auch nicht, zersetzen es aber bei längerem Kochen. Bei trockner Destillation giebt es ein widerlich riechendes Oel und lässt einen kohligen Rückstand. — Es enthält Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff ($\mathrm{C_{12}H_{14}N_2O}$?).

Die Zuckerarten.

§. 269. Man rechnet zu dieser Gruppe süssschmeckende, auf Lackmus nicht reagirende, aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehende Verbindungen; sehr häufig sind in ihnen Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältniss, in welchem sie Wasser bilden, zuweilen auch Wasserstoff oder Sauerstoff in grösserer Atomzahl vorhanden. Alle sind auflöslich in Wasser und die meisten in Krystallen bekannt.

Sie spielen die Rolle mehratomiger Alkohole, d. h. sie können gleich dem Glycerin mit Säuren unter Abscheidung von Wasser zusammengesetzte Aether bilden, die bei gewissen Metamorphosen das Wasser wieder aufnehmen und in den Zucker (oder einen durch die Elemente des Wassers von ihm sich unterscheidenden Stoff) und die Säure zerfallen.

Nach ihrem Verhalten gegen Bierhefe theilen wir diese Verbindungen in:

Eigentliche Zucker, die direct oder nach Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure durch Hefe in weinige Gährung versetzt werden können, und:

Zuckerähnliche Stoffe, die durch Hefe auch nach der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure nicht in weinige Gährung gerathen. Von den letzteren liefern einige (Mannit, Dulcit, Sorbin — sowie Glycerin, Gummi und Stärke) Kohlensäure und Alkohol zugleich mit Wasserstoff, Milchsäure, Buttersäure und Essigsäure, wenn ihre wässrige Lösung mehrere Wochen oder Monate mit Käse und Kreide bei einer Temperatur unter 50° stehen gelassen wird. — Von der einen Verbindung, dem Mannit, ist ebenso wie vom Glycerin die Umwandlung in einen eigentlichen gährungsfähigen Zucker bei der Berührung mit dem Gewebe der Testikel nachgewiesen.

Die eigentlichen Zuckerarten werden zweckmässig wieder in zwei Abtheilungen gebracht, deren Repräsentanten der Rohrzucker und der Traubenzucker sind.

Die dem Rohrzucker sich anschliessenden Zucker sind:

1. Rohrzucker $C_{12}H_{22}O_{11}$.
2. Trehalose $C_{12}H_{22}O_{11}$ (krystallisirt $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$).
3. Melezitose $C_{12}H_{22}O_{11}$ („ $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$).
4. Melitose $C_{12}H_{22}O_{11}$ („ $C_{12}H_{22}O_{11} + 3H_2O$).

Sie werden von Hefe schwierig in Gährung versetzt, bei 100° von Alkalien nicht oder kaum verändert, üben bei dieser Temperatur auf kalische Kupferlösung kaum reducirenden Einfluss aus, lenken die Polarisationsebene nach rechts ab und werden durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Zuckerarten der folgenden Abtheilung übergeführt.

Die dem Traubenzucker sich anschliessenden Zucker sind:

1. Traubenzucker $C_6H_{12}O_6$ (und $C_6H_{12}O_6 + H_2O$).
2. Fruchtzucker $C_6H_{12}O_6$.
3. Modificirter Rohrzucker (Sucre interverti).
4. Lactose.

Sie werden durch Hefe leicht in weinige Gährung versetzt, bei 100° oder schon bei gewöhnlicher Temperatur von den Alkalien zersetzt, scheiden schon in der Kälte oder bei 100° Kupferoxydul aus der kalischen Kupferlösung und sind optisch wirksam.

Zwischen beiden Abtheilungen steht der Milchzucker $C_{12}H_{22}O_{11}$ (krystallisirt $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$), der wie der Rohrzucker von Hefe nicht in Gährung versetzt und beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in einen dem Traubenzucker ähnlichen Zucker (Lactose) verwandelt wird, dagegen wie der Traubenzucker kalische Kupferlösung reducirt und von den Alkalien bei 100° gebräunt wird.

Die zuckerähnlichen Stoffe sind:

1. Eucalyn $C_6H_{12}O_6$.
2. Sorbin $C_6H_{12}O_6$.
3. Quercitrinzucker $C_{12}H_{24}O_{12}$ (krystallisirt $C_{12}H_{24}O_{12} + 3H_2O$).

Diese drei reduciren noch kalische Kupferlösung und werden durch Alkalien gebräunt; Eucalyn und Sorbin sind auch optisch wirksam.

4. Inosit $C_6H_{12}O_6$ (krystallisirt $C_6H_{12}O_6 + 2H_2O$).
5. Mannit $C_6H_{14}O_6$.
6. Dulcit $C_6H_{14}O_6$.
7. Melampyrit $C_6H_{14}O_6$ (?).
8. Quercit $C_6H_{12}O_5$.
9. Pinit $C_6H_{12}O_5$.
10. Phycit $C_4H_{10}O_4$ oder $C_{12}H_{30}O_{12}$.

§. 270. Verhalten der Zuckerarten gegen polarisirtes Licht. — Zur Untersuchung der optischen Eigenschaften der Zuckerarten bringt man ihre Lösung in den §. 19 beschriebenen mit zwei Nicol'schen Prismen construirten Polarisationsapparat *). Der Farbenwechsel, welcher bei Drehung des mit Kreistheilung versehenen Nicol (Ocularnicol) eintritt, zeigt sich besonders auffallend bei der violetten Farbe, die bei einer Drehung des Ocularnicols plötzlich in Blau oder Roth übergeht. Man hat diese Farbe die Uebergangsfarbe (Teinte de passage) genannt und bezieht auf diese in der Regel die Angabe der Ableitung; wenn z. B. von einer Zuckerlösung gesagt wird, sie drehe die Polarisationsebene um 24° nach rechts, so erscheint das Feld bei einer Drehung des Ocularnicols um 24° nach rechts violett gefärbt (diese Zahl mit $^{23}/_{30}$ multiplicirt giebt die Ablenkung des rothen Strahls).

Die Stärke der Ablenkung der Polarisationsebene hängt ab von der Anzahl der Zuckermolecüle, welche der Lichtstrahl passiren muss. Bei gleicher Länge der Säule der Zuckerlösung wird die Polarisationsebene um so weiter nach rechts oder links abgelenkt, je concentrirter die Lösung ist; bei gleicher Concentration der Lösung, aber verschiedener Länge der Säule, wird die Polarisationsebene um so weiter nach rechts oder links gedreht, je länger die Säule ist; und endlich wird die Polarisationsebene um gleichviel abgelenkt, wenn man den Strahl eine Säule von 100 Mm. Länge passiren lässt, als dann, wenn diese

*) Ein Apparat, der genauere Resultate liefert, ist von Biot, 1840, Cpt. rend. XI, 413 beschrieben und später 1860, Ann. de Chim. et de Phys. 59, 206 wieder empfohlen worden.

Lösung durch Wasserzusatz auf eine Säule von doppelter Länge gebracht worden ist.

Mit specifischer Drehkraft hat man die Drehung bezeichnet, welche die reine Substanz der Längeneinheit (100 Mm. als Längeneinheit genommen) bei der hypothetischen Dichte 1 der Polarisationsebene ertheilen würde. Man drückt sie durch die Formel

$$[\alpha] = + \text{ oder } - \frac{\alpha}{\varepsilon \,.\, l \,.\, \delta}$$

aus, in welcher + die Ablenkung nach rechts, — die Ablenkung nach links *), α den für die Uebergangsfarbe beobachteten Drehungswinkel, ε das Gewicht an optisch wirksamer Substanz in der Lösung, l die Länge der Säule und δ das specifische Gewicht der Lösung bedeutet. Die specifische Drehkraft $[\alpha]$ ist charakteristisch für jede optisch wirksame Substanz, sie ist dieselbe bei gleicher Temperatur für alle Werthe von ε, l und δ.

Berechnung der specifischen Drehkraft $[\alpha]$ des Rohrzuckers. — In einem Liter der Lösung sind 164,7 Grm. Zucker enthalten, das specifische Gewicht (δ) ist 1,06, in einer Gewichtseinheit sind 0,155 Grm. Zucker (ε), die Säule hat 200 Mm. Länge (l) und die an der Uebergangsfarbe beobachtete Ablenkung beträgt $+ 24^0 (\alpha)$; es ist also $[\alpha] = \frac{24}{0,155 \times 2 \times 1,06} = + 73^0$.

Die Bestimmung der specifischen Drehkraft $[\alpha]$ berechnet sich ohne Ermittelung des specifischen Gewichts der betreffenden Flüssigkeit, sobald man für den Versuch eine volumprocentische Lösung derselben hergestellt hat, nach der Formel:

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{v \,.\, l},$$

worin α den Drehungswinkel, v die Menge der Substanz in Grammen für 1 Cc. der Lösung und l die Rohrlänge bedeutet. Es folgt dieses aus der Gleichung $v = \varepsilon \,.\, \delta$. — Beispiel. 12 Grm. Traubenzucker sind zu 100 Cc. Flüssigkeit gelöst, jeder Cubikcentimeter enthält also 0,12 Grm. ($= v$) Zucker; die nach 24 Stunden beobachtete Ablenkung in einem 200 Mm. ($= l$) langem Rohr war $+ 13^0,7$ ($= \alpha$) mithin

$$[\alpha] = \frac{13,7}{0,12 \,.\, 2} = + 57^0,1.$$

Auf das Rotationsvermögen ist bei einigen Zuckerarten das längere Stehen ihrer Lösung oder Erwärmen derselben ohne bedeutenden Einfluss (Rohrzucker, Trehalose, Melezitose, Melitose, Pinit, Sorbin, Eucalyn [?]), bei anderen tritt langsam beim Stehen der Lösung, sehr rasch beim Erwärmen derselben Verminderung und Constantwerden des Rotationsvermögens ein (Traubenzucker, Milchzucker, Lactose, Fruchtzucker, modificirter Rohrzucker [Sucre interverti]).

*) Man bezeichnet auch die Ablenkung nach rechts mit , die nach links mit .

1. Rechtsdrehende Zuckerarten.

Rohrzucker, $C_{12}H_{22}O_{11}$. $[\alpha] = +73^{0},8$. — Das Rotationsvermögen bleibt beim Stehen und Erwärmen der Lösung unverändert. Nachdem der Zucker einige Zeit auf 160° erhitzt ist, besitzt seine Lösung die specifische Drehkraft $[\alpha] = +35^{0}$ bis $+36^{0}$; er besteht dann aus Traubenzucker und Saccharid, welches letztere annähernd die specifische Drehkraft $[\alpha] = +15^{0}$ besitzt und das beim Eindampfen seiner Lösung oder Kochen derselben mit Säuren linksdrehend wird. — Der durch Behandlung mit Säuren modificirte Rohrzucker (Sucre interverti) hat die specifische Drehkraft für die Formel:

	$C_{12}H_{22}O_{11}$	$C_6H_{12}O_6$
bei $+14^{0}$	$[\alpha] = -28^{0}$	$[\alpha] = -26^{0},6$,
„ $+52^{0}$	$[\alpha] = -14^{0}$	$[\alpha] = -13^{0},3$,
„ $+80^{0}$	$[\alpha] = \quad 0^{0}$	$[\alpha] = \quad 0^{0}$.

Dieser modificirte Rohrzucker lässt sich zerlegen in einen warzig krystallisirten Zucker, der das Rotationsvermögen des Traubenzuckers besitzt, und einen nicht krystallirenden Zucker (vielleicht identisch mit dem Fruchtzucker), dessen specifische Drehkraft für die Formel $C_6H_{12}O_6$ ist:

bei $+14^{0}$	$[\alpha] = -106^{0}$,
„ $+52^{0}$	$[\alpha] = -\ 79^{0},5$,
„ $+90^{0}$	$[\alpha] = -\ 53^{0}$.

Demnach scheint der modificirte Rohrzucker aus gleichen Aequivalenten Traubenzucker und linksdrehendem syrupförmigem Zucker zu bestehen, denn es berechnet sich daraus die specifische Drehkraft des modificirten Zuckers für die Formel $C_6H_{12}O_6$ bei $+14^{0}$:

$$\left(-\frac{106}{2}\right) + \left(+\frac{53}{2}\right) = -26^{0},5,$$

wie auch der Versuch ergeben hat.

Trehalose, $C_{12}H_{22}O_{11}$. $[\alpha] = +220^{0}$. — Das Rotationsvermögen ändert sich nicht beim Stehen und Erwärmen der Lösung und wird bei anhaltendem Erhitzen derselben mit Säuren auf 100° allmälig gleich dem Rotationsvermögen des Traubenzuckers ($+57^{0}$). — Die specifische Drehkraft der krystallisirten Trehalose, $C_{12}H_{22}O_{11} + 2H_2O$ ist $[\alpha] = +199^{0}$, der krystallisirten Mycose $[\alpha] = +177^{0}$ gefunden.

Melezitose, $C_{12}H_{22}O_{11}$. $[\alpha] = +94^{0},1$. — Das Rotationsvermögen ändert sich nicht beim Stehen und Erwärmen der Lösung und wird beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure gleich dem des Traubenzuckers ($+57^{0}$).

Melitose, $C_{12}H_{22}O_{11}$. $[\alpha] = +102^{0}$. — Durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure verliert sie etwa $^{2}/_{5}$ ihrer Drehkraft ($[\alpha]$ ungefähr $= +63^{0}$).

Milchzucker, $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$. $[\alpha] = +56^{0},4$. — Dieses ist die specifische Drehkraft des Milchzuckers, wenn sie durch längeres Stehen oder Erwärmen seiner Lösung auf 100° constant geworden ist; im Augenblick der Lösung ist sie $^{8}/_{5}$mal so gross. — Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird der Milchzucker in Lactose verwandelt, dessen specifische Drehkraft im Augenblick der Lösung $[\alpha] = +139^{0},6$, nachdem sie beim Stehen der Lösung constant geworden ist, $[\alpha] = +83^{0},2$ ist. Beim Kochen des Milchzuckers mit Salpetersäure nimmt das Rotationsvermögen zuerst um $^{13}/_{10}$ nach rechts hin zu, wird darauf $= 0^{0}$ und in dieser Periode geht die Bildung der Schleimsäure vor sich; es zeigt sich darauf wieder eine Ablenkung der Polarisationsebene nach rechts, die $^{1}/_{4}$ des ursprünglichen Ablenkungsvermögens des Milchzuckers erreicht und endlich wieder abnimmt und $= 0$ wird; erst bei dieser letzten Abnahme tritt Oxalsäure auf.

Traubenzucker, $C_6H_{12}O_6 + H_2O$. $[\alpha] = + 57^0,6$ specifische Drehkraft nach dem Constantwerden des Rotationsvermögens beim längeren Stehen oder Erwärmen der Lösung (Glucose monorotatoire); $[\alpha] = + 106^0,4$ specifische Drehkraft im Augenblick der Lösung (Glucose birotatoire). Der durch Erhitzen auf 100° (unter Schmelzung) entwässerte Traubenzucker besitzt sogleich nach seiner Lösung die specifische Drehkraft $[\alpha] = 57^0,6$.

Eucalyn, $C_6H_{12}O_6$. $[\alpha] = + 55^0$ ungefähr.

Pinit, $C_6H_{12}O_5$. $[\alpha] = + 58^0,6$. — Er büsst etwas am Rotationsvermögen bei mehrtägigem Kochen seiner Lösung ein, aber nicht bei 10 Minuten dauerndem Erhitzen auf 100° mit concentrirter Salzsäure.

Quercit, $C_6H_{12}O_5$. $[\alpha] = + 33^0,5$ ungefähr.

2. Linksdrehende Zuckerarten.

Fruchtzucker, $C_6H_{12}O_6$. $[\alpha] = - 106^0$ bei 14°. — Mit Erhöhung der Temperatur nimmt das Rotationsvermögen einer Lösung des Fruchtzuckers bedeutend ab, so dass es bei 90° nur noch die Hälfte beträgt.

Modificirter Rohrzucker, $C_6H_{12}O_6$. $[\alpha] = - 26^0,6$. — Vergleiche oben Rohrzucker.

Sorbin, $C_6H_{12}O_6$. $[\alpha] = - 46^0,9$. — Das Rotationsvermögen ändert sich nicht beim Aufbewahren oder Erwärmen der Lösung, oder wenn sie mit verdünnten Säuren gekocht wird.

§. 271. Verhalten der Zuckerarten in höherer Temperatur. — Im Allgemeinen kann angegeben werden, dass die Zuckerarten, welche Krystallwasser enthalten, dieses bei der ersten Einwirkung der Wärme verlieren; die Temperatur, bei welcher dieses stattfindet, liegt zwischen weiten Grenzen (Melezitose verliert es theilweise schon bei gewöhnlicher Temperatur, Traubenzucker im Luftstrom zwischen 60° und 80°, Milchzucker erst über 100°); zuweilen findet dabei Schmelzung Statt oder unter Umständen auch Aenderung einiger Eigenschaften (Traubenzucker besitzt nach dem Entwässern unter Schmelzung beim Auflösen sogleich das Rotationsvermögen der Glucose monorotatoire).

In höherer Temperatur kann ohne Gewichtsverlust Umlagerung der Atome eintreten (Rohrzucker zerlegt sich bei 160° in Saccharid und Traubenzucker). Ueber 160° verlieren die meisten Zuckerarten Wasser, bräunen sich und liefern sehr ähnliche Producte, die man Caramelan, Caramelen und Caramelin genannt hat (s. §. 297) und in noch höherer Temperatur treten zahlreiche Destillationsproducte auf, z. B. Aldehyd, Aceton, Essigsäure, Furfurol und andere theerartige Substanzen u. s. w.

Rohrzucker, $C_{12}H_{22}O_{11}$. — Er schmilzt bei 160° und erstarrt beim Erkalten zu einer amorphen durchscheinenden Masse (Gerstenzucker), die allmälig wieder krystallinische Textur annimmt. Erhält man ihn einige Zeit bei dieser Temperatur, so zerlegt er sich in Traubenzucker und Saccharid:

$$\underset{}{C_{12}H_{22}O_{11}} = \underset{\text{Saccharid.}}{C_6H_{10}O_5} + \underset{\text{Traubenzucker.}}{C_6H_{12}O_6}.$$

Bei noch länger andauerndem Erhitzen auf 160° entsteht ohne Gewichtsverlust (weil das austretende Wasser einen Theil des Saccharids in Traubenzucker ver-

wandelt) Caramelan $C_{12}H_{18}O_9$, das in grösserer Menge bei 190° sich bildet; wird diese Temperatur sehr lange unterhalten, so entstehen durch weiteren Wasserverlust Caramelen, $C_{36}H_{50}O_{25}$(?), und Caramelin, $C_{96}H_{102}O_{51}$(?). Erhitzt man grössere Mengen Rohrzucker auf 210°, so tritt bald stürmische Reaction ohne Erhöhung der Temperatur ein und sogar nach Entfernung des Feuers kann die Zersetzung fortdauern und den Zucker in braune in Wasser unlösliche Substanzen verwandeln.

Trehalose, $C_{12}H_{22}O_{11} + 2H_2O$. — Sie verliert bei 100° (Mycose bei 130°) das Krystallwasser, schmilzt bei dieser Temperatur in einem Glasrohr, bei 120 bis 140° in einem Tiegel zu einer farblosen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer dem Gerstenzucker ähnlichen Masse erstarrt, und zersetzt sich über 200° in eine schwarze unlösliche Masse.

Melezitose $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$. — Bei 110° verliert sie vollständig das Krystallwasser, schmilzt unter 140°, zersetzt sich unter 200°.

Melitose, $C_{12}H_{24}O_{12} + 2H_2O$. — Sie giebt bei 100° unter theilweiser Schmelzung das Krystallwasser ab, verliert bei 130° noch $1H_2O$, färbt sich dabei aber gelb und verbreitet einen eigenthümlichen Geruch, und zersetzt sich in noch höherer Temperatur.

Milchzucker, $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$. — Zwischen 110° und 150° verliert er sein Krystallwasser, ohne zu schmelzen und sein Ansehen zu verändern, zwischen 150° bis 165° färbt er sich gelb und bei anhaltendem Erhitzen auf 175° geht er unter Entwickelung eines eigenthümlichen Geruchs und eines Gewichtsverlustes von 13 Proc. der bei 100° getrockneten Substanz grösstentheils in eine ungeschmolzene, braune, in Wasser lösliche Substanz über, Lactocaramel, $C_{12}H_{20}O_{10}$, die auch bei mehrstündigem Erhitzen auf 180° gewonnen wird, dann aber geschmolzen ist. Ueber 200° oder bei sehr langem Erhitzen auf 175° entstehen braune in Wasser unlösliche Substanzen.

Traubenzucker. 1) $C_6H_{12}O_6 + H_2O$. — Im trocknen Luftstrom kann der Traubenzucker bei allmäligem Erhitzen auf 55° bis 80° ohne zu schmelzen sein Krystallwasser verlieren; er schmilzt darauf auch nicht bei 100° und zieht an der Luft keine Feuchtigkeit an. Erhitzt man sogleich auf 86° oder darüber, so entweicht das Krystallwasser unter Schmelzung und es bleibt eine an der Luft zerfliessliche Masse, die allmälig wieder Krystalle, $C_6H_{12}O_6 + H_2O$, absetzt. Ueber 140° entstehen ähnliche Verbindungen wie aus dem Rohrzucker, die dem Caramelan, Caramelen und Caramelin aus letzterem gleichen.

2) $C_6H_{12}O_6$. — Er schmilzt erst bei 146° und zieht dann nach dem Erkalten Wasser aus der Luft an, was vor dem Schmelzen nicht der Fall ist.

Eucalyn, $C_6H_{12}O_6 + H_2O$. — Es verliert bei 100° das Krystallwasser, färbt sich schon bei 110° und wird schwarz und unlöslich bei 200°.

Sorbin, $C_6H_{12}O_6$. — Es verwandelt sich zwischen 150° bis 180° unter Entwickelung von Wasser und sauren Dämpfen in Sorbinsäure.

Inosit, $C_6H_{12}O_6 + 2H_2O$. — Das Krystallwasser entweicht bei 100° und über 210° tritt Schmelzung ohne Zersetzung ein.

Mannit, $C_6H_{14}O_6$. — Derselbe schmilzt bei 160° bis 165° zu einer farblosen, beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Masse und sublimirt bei anhaltendem Schmelzen in geringer Menge; bei 200° geräth er ins Kochen und liefert etwas Mannitan, $C_6H_{12}O_5$, und Wasser, bleibt aber selbst bei 250° grösstentheils unverändert; in noch höherer Temperatur erfolgt Zersetzung unter Aufblähen.

Dulcit, $C_6H_{14}O_6$. — Er schmilzt bei 182°, erstarrt wieder bei 180°, fängt bei 275° an sich ohne Schwärzung zu zersetzen und hinterlässt bei der Destillation Kohle.

Quercit, $C_6H_{12}O_5$. — Auf 210° erhitzt verliert er nichts am Gewicht, bei 235° schmilzt er, stösst Dämpfe aus, die sich zu einem krystallinischen Sublimat verdichten, und verändert sich dabei in geringer Menge zu einer schwarzen Substanz.

Pinit, $C_6H_{12}O_5$. — Er schmilzt über 150° und zersetzt sich erst in weit höherer Temperatur.

§. 272. **Verhalten der Zuckerarten gegen Hefe.** — Die schon S. 121 erwähnten Versuche Pasteur's über weinige Gährung sind jetzt (Ann. de Chim. et de Phys. 1860. 58, 323) vollständig veröffentlicht.

Bei der weinigen Gährung bilden sich ausser Weingeist und Kohlensäure immer noch Glycerin (etwa 3,5 auf 100 Zucker) und Bernsteinsäure (ungefähr 0,7 auf 100 Zucker); die Menge der Hefe und der in Lösung befindlichen stickstoffhaltigen Stoffe findet sich nach der Gährung vermehrt, und zwar werden von 100 Zucker etwa 1,5 hierzu verwandt. Es folgt daraus, dass von 100 Zucker sich nur etwa 94 nach der bekannten Gleichung in Weingeist und Kohlensäure zerlegen, 6 Th. aber auf andere Weise zersetzt werden. — Bei der Bildung der Bernsteinsäure und des Glycerins tritt noch Kohlensäure auf (denn der Versuch lehrte, dass mehr Kohlensäure erhalten wurde, als bei Umwandlung der 94 Zucker in Weingeist und Kohlensäure gewonnen werden können) und die Zersetzung des Zuckers könnte vielleicht in folgender Weise vor sich gehen:

$$49\,C_6H_{12}O_6 + 30\,H_2O = \underset{\text{Bernsteinsäure.}}{12\,C_4H_6O_4} + \underset{\text{Glycerin.}}{72\,C_3H_8O_3} + 3\,CO_2.$$

Ausser Bernsteinsäure tritt bei der normalen weinigen Gährung keine Säure auf, keine Essigsäure oder Milchsäure; findet man letztere, so hat Milchsäuregährung neben der weinigen Gährung stattgehabt und unter dem Mikroskop kann dann Milchsäureferment neben Hefe entdeckt werden.

Bei der weinigen Gährung tritt auch kein Ammoniak auf, wie früher häufig angegeben wurde, sondern das Ammoniak verschwindet sogar, wenn es sich neben geringen Mengen eiweissartiger Stoffe in der Zuckerlösung befindet. Die eiweissartigen Stoffe werden zwar zuerst zur Bildung der Hefe verwandt und die Gährung verläuft auch rascher, als wenn nur Ammoniumsalze zugegen sind, sie verläuft aber in diesem Falle dennoch vollkommen normal: man kann regelmässige weinige Gährung und Hefebildung hervorrufen, wenn Zuckerlösung mit Ammoniumsalzen, Phosphorsäuresalzen (wie sie sich in der Asche der Hefe finden) und unwägbaren Mengen Hefe vermischt wird.

Die Hefe besteht aus Bläschen, deren Wandung eine elastische Haut und deren Inhalt eine Flüssigkeit oder eine granulöse Masse ist; bei jungen Hefezellen, die besonders geeignet zur Erzeugung der Gährung sind, scheint der Inhalt flüssig, bei den alten, eine träge Gährung veranlassenden Zellen ist der Inhalt fester und granulös geworden. Die Hefebläschen pflanzen sich nur fort durch Knospenbildung, nie dadurch, dass sie platzen und ihren Inhalt in der Flüssigkeit vertheilen,

Es soll auch nicht zwei Arten Hefe — Unterhefe und Oberhefe — geben, von welchen angenommen wird, dass erstere sich durch Platzen der Bläschen, letztere sich durch Knospenbildung fortpflanzt; sondern nach Pasteur besteht die Unterhefe aus den alten Zellen mit granulösem Inhalt, die eine langsamere Gährung bewirken, die Oberhefe aus den jungen, lebenskräftigen Zellen.

So wie die Hefezellen in eine Zuckerlösung kommen, treten sie an diese wie an reines Wasser ihre löslichen Eiweissstoffe und Mineralsubstanzen ab, in der Lösung befinden sich also alle zur Gährung erforderlichen Stoffe und die Gährung beginnt. (Ein wässriger Auszug der Hefe ist das geeignetste Material zur Bildung der Hefezellen.) Die Gährung geht nun in einer reinen Zuckerlösung ebenso, wie in einer mit eiweissartigen Stoffen versetzten Lösung vor sich, in beiden Fällen erhält man mehr Hefe wieder, als zugesetzt wurde. Dieses widerspricht einer allgemein verbreiteten Ansicht, nach welcher in reiner Zuckerlösung die Hefe verbraucht wird und man nur dann mehr Hefe wiedergewinnt, wenn eiweissartige Stoffe zugegen sind. Die Sache verhält sich jedoch so: in der reinen Zuckerlösung wird die Hefe aller ihrer löslichen eiweissartigen Stoffe beraubt, die neue Zellen bilden und unlöslich werden, daher in einer reinen Zuckerlösung keine Gährung mehr hervorbringen können. Enthielt dagegen die Zuckerlösung Eiweissstoffe, so werden diese zur Bildung der neuen Hefezellen benutzt, welche letztere daher noch lösliche Eiweissstoffe enthalten und daher wieder Gährung in einer reinen Zuckerlösung veranlassen können. Der Verlust der Hefe an Stickstoff bei der Gährung, welchen man so oft behauptet hat, ist nur scheinbar, weil 1) das Gewicht der Hefe durch Hinzutreten stickstofffreier Bestandtheile des Zuckers sich vergrössert hat und 2) stickstoffhaltige Bestandtheile in Lösung gehen; wägt man nach beendigter Gährung die gebildete Hefe und die in Lösung befindlichen eiweissartigen Stoffe, so ist die Summe beider Zahlen immer grösser, als das Gewicht der angewandten Hefe. In der Hefe findet man nach der Gährung immer mehr Cellulose, als vorher, und wenn sich die Hefe in einer mit Ammoniumsalzen und Hefeasche vermischten Lösung gebildet hat, kann die Cellulose nur aus dem Zucker, die Eiweisssubstanz nur durch Vereinigung des Ammoniums mit Zucker entstanden sein. Ein Theil des Zuckers findet sich in der Hefe auch als Fett (2 Proc. der Hefe) wieder.

Wird Hefe im Verhältniss zum Zucker in grossem Ueberschuss angewandt, so wird zuerst der Zucker in Kohlensäure, Weingeist u. s. w. zerlegt, dann wächst aber die Hefe fort und nimmt aus ihrer eigenen Substanz die zum Wachsthum nöthigen Stoffe, dabei wieder Alkohol und Kohlensäure liefernd. Man muss aber schon einen grossen Ueberschuss an Hefe nehmen, wenn sie nach Zersetzung des Zuckers auf ihre eigene Substanz einwirken soll: bei Anwendung von 8 Th. trockner und 40 Th. feuchter Hefe auf 100 Zucker erhält man noch keinen Ueberschuss an Kohlensäure, selbst bei gleichviel feuchter Hefe und Zucker ist die Kohlensäure noch nicht vermehrt; aber bei 0,424 Gr. Zucker und 10 Gr. trockner Hefe erhielt Pasteur 300 Cc. Kohlen-

säure (statt 110 Cc.) und 0,6 Gr. absoluten Alkohol. Wahrscheinlich bilden sich bei Anwendung sehr geringer Mengen Zucker viele Knospen an den Mutterzellen, die, da sie keinen Zucker mehr zur vollständigen Entwickelung vorfinden, jetzt aus den Mutterzellen ihre Nahrung nehmen. So erklärt sich auch, dass Hefe mit reinem Wasser übergossen etwas Kohlensäure entwickelt und etwas Alkohol bildet.

Rohrzucker. — Eine Rohrzuckerlösung geräth erst auf Zusatz einer grösseren Menge Hefe in Gährung; unterbricht man dieselbe durch Zusatz von Weingeist, so findet man den Rohrzucker in modificirten Rohrzucker verwandelt, die erste Einwirkung der Hefe besteht also in Ueberführung des Rohrzuckers in diesen. Der modificirte Rohrzucker (Sucre interverti) wird durch Hefe in weinige Gährung versetzt; während der ersten Periode (der Hälfte der Gährungsdauer) ändert sich das optische Verhalten der Flüssigkeit nicht, die Hefe wirkt also auf einen optisch unwirksamen Zucker ein, vielleicht eine Verbindung von 2 Mol. Traubenzucker ($C_6H_{12}O_6 + H_2O$; $[\alpha] = +57^0$) und 1 Mol. flüssigen Zucker ($C_6H_{12}O_6 + H_2O$; $[\alpha] = -96^0$). Der in der zweiten Hälfte der Gährung sich zersetzende Zucker kann betrachtet werden als eine Verbindung von 2 Mol. des flüssigen Zuckers mit 1 Mol. Traubenzucker, die für die Formel $C_6H_{12}O_6$ die specifische Drehkraft $[\alpha] = -53^0,3$ besitzen würde.

Nach Berthelot (Centralbl. 1860, 606) verwandelt ein wässriger Hefeauszug den Rohrzucker in Sucre interverti, ohne dass Weingeist und Kohlensäure gebildet werden. Alkohol fällt aus dem wässrigen Hefeauszuge stickstoffhaltige weisse Flocken (Ferment glycosique), von welchen 1 Th. 50 bis 100 Th. Zucker in Sucre interverti überführen kann.

Trehalose und Melezitose werden durch Hefe schwierig in Gährung versetzt, leicht nach der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure.

Melitose. — Mit Hefe vermischt liefert sie nur halb so viel Kohlensäure und Alkohol, wie ein gleiches Gewicht Traubenzucker, und ebenso verhält sie sich nach der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure. In der gegohrnen Flüssigkeit ist das Eucalyn enthalten, das auch nach der Behandlung mit Schwefelsäure nicht gährungsfähig ist.

Milchzucker. — Unter den Bedingungen, unter welchen Traubenzucker in weinige Gährung geräth, wird der Milchzucker von Hefe nicht verändert. Hat er durch Behandlung mit Schwefelsäure das Maximum des Rotationsvermögens erreicht ($^{13}/_{10}$ des ursprünglichen Rotationsvermögens), so werden durch Hefe 37 Proc. Alkohol vom angewandten Milchzucker daraus gebildet und in der gegohrnen Flüssigkeit bleibt eine rechtsdrehende, nicht mehr gährungsfähige Substanz, welche aber kein Milchzucker ist. — Die krystallisirte Lactose ist gährungsfähig und unterbricht man die Gährung, so entspricht das Rotationsvermögen der Flüssigkeit genau der Menge noch unzersetzter Lactose.

Traubenzucker. — Er wird durch Hefe leicht in Gährung versetzt.

Fruchtzucker wird durch Hefe direct in Gährung versetzt.

Eucalyn, Sorbin, Inosit, Quercitrinzucker, Mannit, Dulcit, Quercit und Pinit sind weder unmittelbar, noch nach der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure gährungsfähig.

§. 273. Verhalten der Zuckerarten gegen verdünnte Schwefelsäure. — Um die Reaction der verdünnten Schwefelsäure zu studiren, kocht man die Zuckerart mehrere Stunden mit Wasser, dem ungefähr 2 Proc. concentrirter Schwefelsäure zugesetzt sind, stumpft die Schwefelsäure mit Kreide ab und verdunstet das Filtrat im Wasserbade.

Sehr viele Zuckerarten erleiden dabei Veränderung, in mehreren Fällen entsteht Traubenzucker.

Rohrzucker. — Er wird in modificirten Zucker (Sucre interverti) verwandelt, dessen Verhalten gegen polarisirtes Licht und Hefe schon §. 270 und 272 beschrieben ist. Aus dem zum Syrup verdunsteten modificirten Zucker krystallisirt gewöhnlicher Traubenzucker und bei Behandlung seiner Lösung mit Kalkhydrat bildet sich eine unlösliche basische Kalkverbindung eines linksdrehenden syrupartigen Fruchtzuckers, während ein Kalksalz des Traubenzuckers in Lösung bleibt.

Trehalose und Melezitose scheinen durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure in Traubenzucker verwandelt zu werden.

Melitose wird durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure in einen nicht krystallisirbaren Syrup verwandelt, der die Polarisationsebene weniger nach rechts ablenkt als die Melitose und kalische Kupferlösung reducirt, welches vor Behandlung mit Schwefelsäure nicht geschieht.

Milchzucker geht beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Lactose über.

Traubenzucker bleibt unverändert.

Fruchtzucker scheint nicht verändert zu werden.

Auf die übrigen Zuckerarten ist verdünnte Schwefelsäure in der Siedhitze ohne Einwirkung.

§. 274. Verhalten der Zuckerarten gegen Salpetersäure. — Die concentrirteste Salpetersäure oder eine Mischung derselben mit concentrirter Schwefelsäure verwandeln viele Zuckerarten in Salpetersäureverbindungen. Man hat Salpetersäureverbindungen aus dem Rohrzucker, Milchzucker, Inosit, Mannit, Quercit und Phycit dargestellt. Beim anhaltenden Kochen mit verdünnter Salpetersäure bildet sich Oxalsäure, bei der ersten Einwirkung der Salpetersäure Schleimsäure — Melitose, Milchzucker, Lactose, Dulcit —, oder Zuckersäure — Rohrzucker und Mannit —. Schleimsäure und Zuckersäure verwandeln sich bei weiterer Einwirkung der Salpetersäure in Weinsäure, die man daher ebenfalls unter den Oxydationsproducten der Zucker antrifft; unter denen des Dulcits ist Traubensäure nachgewiesen.

Die Einwirkung der Salpetersäure auf den Milchzucker ist ausführlicher untersucht. Nach Dubrunfaut (Compt. rend. 42, 231) nimmt zuerst das Rotationsvermögen wie bei Behandlung desselben mit verdünnter Schwefelsäure um $^{13}/_{10}$ zu, wird darauf gleich 0 und in dieser Periode bildet sich die Schleimsäure; die Flüssigkeit wird bei fortdauernder Einwirkung der Salpetersäure wieder rechtsdrehend, erlangt $^{1}/_{4}$ des Rotationsvermögens des ursprünglichen Milchzuckers, wird zuletzt wieder 0^{0} und bei diesem zweiten Abnehmen des Rotationsvermögens tritt die Oxalsäure auf.

Nach Liebig (Ann. 113, 1) bilden sich bei Behandlung des Milchzuckers mit Salpetersäure Schleimsäure, Zuckersäure, Weinsäure und Oxalsäure. 1 Th. Milchzucker mit $2^{1}/_{2}$ Th. Salpetersäure von 1,32 spec. Gew. und eben so viel Wasser gelinde erwärmt, löst sich, dann findet heftige Entwickelung von Kohlensäure und Zersetzungsproducten der Salpetersäure Statt und bei fortgesetztem Erwärmen scheidet sich Schleimsäure ab. Die filtrirte und mit $^{1}/_{4}$ der schon verbrauchten Salpetersäure weiter erhitzte Flüssigkeit liefert noch mehr Schleimsäure, doch erhält man nie über 33 Proc. des Milchzuckers. Die Mutterlauge

ist gelblich gefärbt, wird beim Abdampfen unter Entwickelung von Kohlensäure und wenig Stickoxyd immer dunkler, was aber durch Zusatz geringer Mengen Salpetersäure verhindert wird; die mit Salpetersäure entfärbte Flüssigkeit wird auch durch Zusatz von Kali dunkel gefärbt und verliert diese Eigenschaft erst nach 18- bis 24stündigem Sieden unter fortwährendem Zusatz kleiner Mengen Salpetersäure; bei diesem Zeitpunkte enthält die Flüssigkeit viel Weinsäure und wenn sie zur Hälfte mit Kali neutralisirt wird, setzt sie beim Stehen Krystalle von Weinstein und saurem zuckersaurem Kalium ab. Zuckersäure ist in grösster Menge in der Flüssigkeit nach Abscheidung der Schleimsäure, sie nimmt in dem Maasse ab, als die Weinsäure zunimmt. — Heintz (Centralbl. 1860, 721) fand, dass Weinsäure ein Oxydationsproduct von Schleimsäure und Zuckersäure mit Salpetersäure ist. Die Lactose soll zwei Mal so viel Schleimsäure als ein gleiches Gewicht Milchzucker liefern.

§. 275. Verhalten der Zuckerarten gegen Alkalien und alkalische Erden. — Ein Theil der Zuckerarten wird bei 100° von den Alkalien nicht verändert. Dieses sind die dem Rohrzucker sich anschliessenden: Rohrzucker, Trehalose, Melezitose, Melitose; ferner Inosit, Mannit, Dulcit, Quercit und Pinit. Die übrigen färben sich bei gleicher Behandlung und aus dem Traubenzucker ist durch Behandlung mit Alkalien eine eigenthümliche Säure, die Glucinsäure, dargestellt. — Die Zuckerarten gehen auch Verbindungen mit den Alkalien und alkalischen Erden ein; die mit den Alkalien werden durch Vermischen der weingeistigen Lösungen des Zuckers und des Alkalis als Niederschläge gewonnen, die mit den alkalischen Erden durch Auflösung derselben in der Zuckerlösung, Fällen mit Weingeist, oder wenn der Zucker durch Alkalien bei 100° nicht zersetzt wird, durch Erhitzen der Lösung. Die Säuren, selbst die Kohlensäure der Luft, zersetzen diese Verbindungen wieder.

Zucker und ausserdem Gummi, Dextrin, Cellulose und Stärkemehl liefern bei mehrtägigem Erhitzen mit wässrigem Ammoniak auf 150° feste, braune, gummiartige Massen, die leicht durch Knochenkohle zu entfärben sind, zerfliessen, bitter schmecken, durch Gerbsäure gefällt werden und beim Erhitzen nach gebratenem Fleisch riechen. Sie entwickeln mit Kalilauge oder Kalkhydrat kein Ammoniak, aber reichlich beim Schmelzen mit Kalihydrat, $2\frac{1}{2}$ bis 3 Proc. N entsprechend; Dextrin hatte nach 7 Tagen 11,5 Proc. N aufgenommen (Schützenberger, Krit. Zeitschrift 4, 65).

§. 276. Verhalten der Zuckerarten gegen alkalische Kupferlösung. — Eine alkalische Kupferlösung — die man durch Vermischen einer Kupfervitriollösung mit weinsaurem Kalium und Natronlauge erhält — wird von einigen Zuckerarten schon in der Kälte oder beim Erwärmen unter Abscheidung von Kupferoxydul zersetzt, während andere anhaltend mit ihr gekocht werden können, ohne eine Aenderung zu bewirken. — Rohrzucker, Trehalose, Melezitose und Melitose scheiden aus der kalischen Kupferlösung auch bei der Siedhitze kein Kupferoxydul ab, erlangen aber diese Eigenschaft durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure; Inosit, Mannit, Dulcit, Quercit und Pinit wirken auf die Kupferlösung auch nach dem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure nicht reducirend. Die übrigen Zuckerarten — Milchzucker, Lactose, Traubenzucker, Fruchtzucker, modificirter Rohrzucker, Eucalyn, Sorbin und Quercitrinzucker — wirken reducirend.

Die Mengen des Kupferoxyduls, welche von gleichen Gewichtsmengen dieser Zuckerarten aus einer kalischen Lösung abgeschieden werden, sind verschieden, worauf bei der quantitativen Bestimmung des Zuckers mittelst einer titrirten Kupferlösung zu achten ist. — Von Boedeker und Struckmann (Ann. 100, 264) sind zwei Säuren beschrieben, welche sich aus dem Milchzucker beim Behandeln mit kalischer Kupferlösung bilden; sie stellen syrupdicke, gelbe hygroskopische Flüssigkeiten dar und sind Gallactinsäure ($C_{14}H_{10}O_9$, 4basisch?) und Pectolactinsäure ($C_{16}H_{16}O_{12}$, 4basisch?) genannt.

§. 277. Verbindungen der Zuckerarten mit Säuren; zusammengesetzte Aether. — Einzelne dieser Verbindungen wurden schon früher beobachtet, z. B. die Mannitschwefelsäure von Favre und von Knop und Schnedermann 1844, ausführlicher sind sie jedoch erst in neuerer Zeit namentlich von Berthelot (Ann. de Ch. et de Phys. [3.] 47, 297. Chim. org. fondée sur la synthèse T. II.) untersucht. — Für ihre Darstellung und Reinigung können im Allgemeinen die folgenden Methoden angegeben werden: Man erhitzt den Zucker mit der Säure — wenn diese nicht Schwefelsäure ist — einige Tage in zugeschmolzenen Röhren auf 100° bis 250°, wie es der gerade darzustellende Aether erfordert, bringt den Inhalt dann mit einer concentrirten Sodalösung zusammen (oder erwärmt ihn mit Kalkhydrat), schüttelt nach erfolgter Neutralisation der freien Säure mit Aether, digerirt die abgegossene ätherische Lösung mit Thierkohle, verdunstet im Wasserbade und trocknet den zurückbleibenden zusammengesetzten Aether in der Wärme. — Der Zucker wird mit concentrirter Schwefelsäure und der anderen Säure längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen und zur Reinigung ähnlich wie vorhin beschrieben ist verfahren.

Die zusammengesetzten Aether der Zuckerarten sind neutral oder sie sind sauer, wenn die Säure zu den mehrbasischen gehört. Ein und derselbe Zucker kann mehrere nicht sauer reagirende Verbindungen mit derselben Säure eingehen, welches ja eine charakteristische Eigenschaft der mehrsäurigen Alkohole ist (vergl. z. B. Glycerin); so liefert der Mannit zusammengesetzte Aether mit 2 oder 4 At. Butyryl (Radical der Buttersäure), mit 2 oder 6 At. Stearyl (Radical der Stearinsäure). — Von den sauren Aethern lassen sich besonders leicht die der Weinsäure darstellen (Berthelot, Ann. de Ch. et de Phys. [3.] 54, 74): Die Zuckerart wird 1 oder 2 Tage mit der Weinsäure auf 120° erhitzt, die erkaltete Masse mit wenig Wasser und Kreide zusammengerieben, die Lösung durch Filtration von der überschüssigen Kreide und dem weinsauren Calcium getrennt, mit dem doppelten Volum Weingeist vermischt und der Niederschlag — das Calciumsalz des sauren Aethers — auf dem Filter mit verdünntem Weingeist gewaschen; der Niederschlag wird noch zwei Mal in Wasser gelöst und mit Weingeist gewaschen und zuletzt im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. — Der saure Aether wird aus dem Calciumsalz mit Oxalsäure abgeschieden, zerlegt sich aber beim Kochen seiner Lösung in Weinsäure und die Zuckerart.

Die zusammengesetzten Aether zerlegen sich wieder unter Aufnahme von Wasser in die Säure und den Zucker: wenn sie auf 100° mit Alkalien oder alkalischen Erden erwärmt, wenn sie mit Wasser gekocht oder in verschlossenen Gefässen über 100° erhitzt, wenn sie mit Alkohol und Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 100° zusammengebracht werden, in welchem letzteren Falle ein zusammengesetzter Aethyläther der Säure entsteht, deren Radical in der Zucker-

verbindung vorkam. — Sehr bemerkenswerth ist, dass bei diesen Zersetzungen in der Regel nicht wieder der Zucker zum Vorschein kommt, der zur Synthese des zusammengesetzten Aethers benutzt wurde, sondern ein aus demselben durch Wasserabgabe entstehender Körper: Es wird z. B. aus den zusammengesetzten Aethern des Mannits, $C_6 H_{14} O_6$, das Mannitan, $C_6 H_{12} O_5$, erhalten.

§. 278. **Erkennung und quantitative Bestimmung der Zuckerarten.** — Für viele Zuckerarten haben wir noch keine empfindliche Reactionen und zu ihrer Nachweisung kann also die Darstellung in Substanz nicht umgangen werden; es sind dieses aber auch die seltener vorkommenden Zuckerarten und wohl nicht häufig wird der Fall eintreten, dass auf sie geprüft werden muss. Die am weitesten verbreiteten Zuckerarten — Rohrzucker, Milchzucker, Traubenzucker und Fruchtzucker — lassen sich, wenn sie auch nur in kleiner Menge vorhanden sind, mit Sicherheit nachweisen und quantitativ bestimmen.

Der Rohrzucker kommt nur im Pflanzenreich vor. Die zu prüfenden Pflanzentheile kocht man mit Weingeist aus und verdunstet das weingeistige Filtrat im Vacuum über gebranntem Kalk; es scheiden sich dann nach einigen Tagen Krystalle des Rohrzuckers aus, deren Lösung von Alkalien nicht gebräunt wird, die kalische Kupferlösung nicht reducirt, das §. 270 angeführte Rotationsvermögen besitzt, mit Salpetersäure keine Schleimsäure bildet, beim Erwärmen mit Salzsäure auf 60° bis 70° in linksdrehenden modificirten Zucker übergeht, der gegen Alkalien und kalische Zuckerlösung das Verhalten des Traubenzuckers zeigt.

Der Milchzucker, mit Sicherheit nur in der Milch nachgewiesen, scheidet sich beim Abdampfen der Milch, die vorher durch Erwärmen mit etwas Säure vom Casein befreit ist, in Krystallen aus. Seine Lösung wird von Alkalien gebräunt, reducirt kalische Kupferlösung, besitzt das §. 270 angeführte Rotationsvermögen, liefert mit Salpetersäure Schleimsäure und wird von Hefe nicht in Gährung versetzt.

Der Traubenzucker bräunt sich beim Erwärmen mit Alkalien, reducirt kalische Kupferlösung, besitzt das §. 270 angeführte Rotationsvermögen, wird von Hefe in weinige Gährung versetzt und liefert bei Behandlung mit Salpetersäure keine Schleimsäure.

Der Fruchtzucker zeigt ähnliche Reactionen, wie der Traubenzucker, nur lässt er sich nicht wie dieser in fester krystallinischer Form erhalten und dreht die Polarisationsebene nach links, während Traubenzucker sie nach rechts ablenkt.

Um Verunreinigungen des Rohrzuckers mit Traubenzucker oder Fruchtzucker zu erkennen, erwärmt man die Lösung mit Kali oder kalischer Kupferlösung, wodurch braune Färbung oder Abscheidung von Kupferoxydul bewirkt wird, wenn diese Zuckerarten zugegen sind.

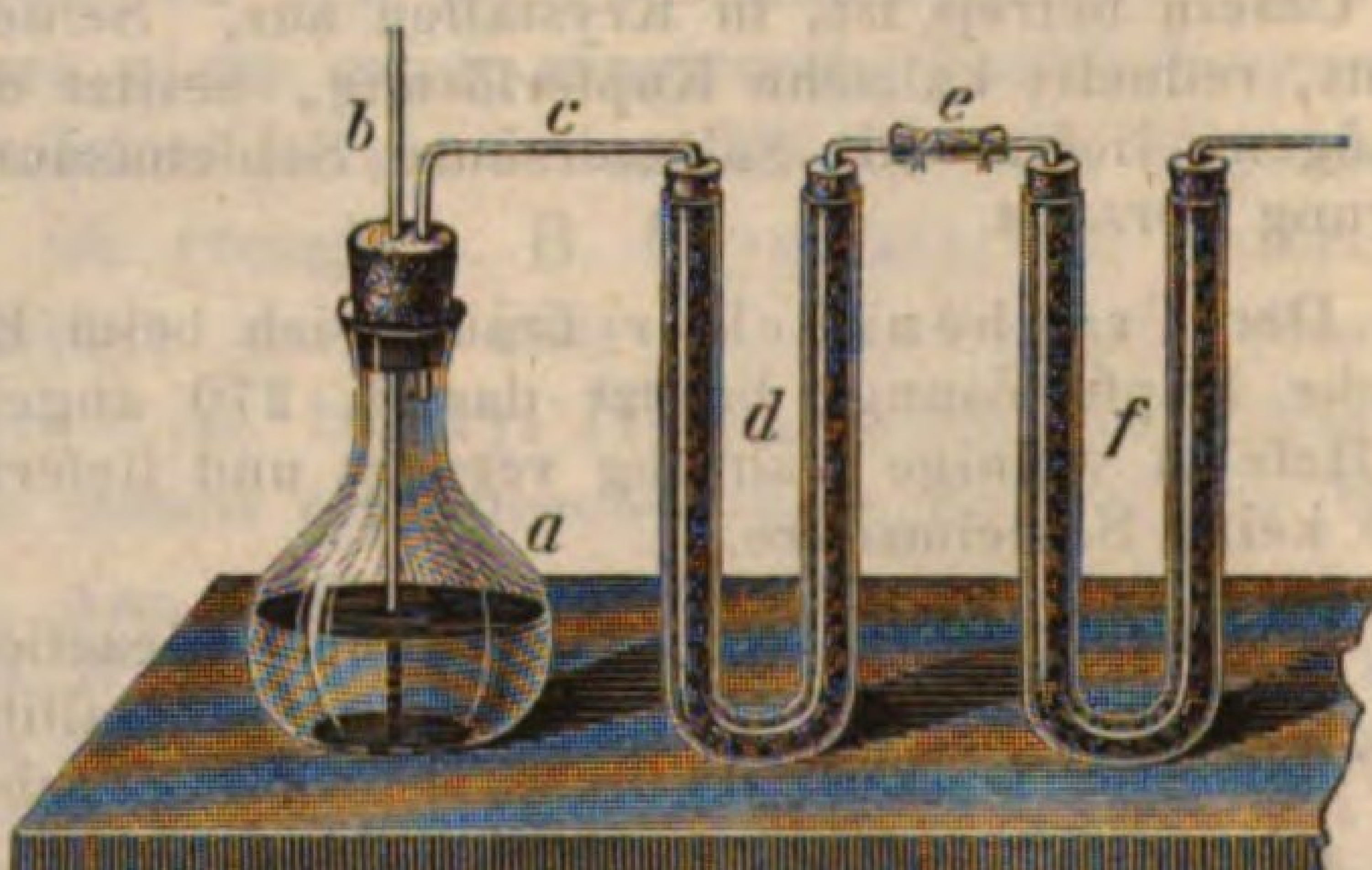
Es handelt sich häufig darum, sehr geringe Mengen Traubenzucker in thierischen Flüssigkeiten, z. B. Harn nachzuweisen. Der zuckerhaltige Harn reducirt die kalische Kupferlösung beim Erwärmen, enthält er aber weniger als ¼ Proc. Zucker, so liefert diese Reaction kein sicheres Resultat mehr (Schiff, Ann. 112, 368). — Nach Böttger (Centralbl. 1857, 704) vermischt man den Harn mit dem gleichen Volum Sodalösung (1 Th. krystallisirter Soda auf 3 Th. Wasser), setzt eine Messerspitze basisch salpetersaures Wismuth hinzu und erhitzt zum Sieden; wird das Wismuthsalz grau oder schwarz, so ist Zucker zugegen. Enthält der Harn auch Eiweiss, so muss dieses vorher durch Kochen aus dem Harn abgeschieden werden, die übrigen Harnbestandtheile sind ohne Einfluss. — Nach Brücke (Centralbl. 1858, 513) ist nach der folgenden Methode sogar im

normalen Harn noch Zucker nachzuweisen: Etwa 200 Cc. Harn vermischt man mit so viel starkem Weingeist (1080 Cc. Weingeist von 95 Proc.), dass in der Flüssigkeit ungefähr $^4/_5$ absoluten Alkohols enthalten sind, filtrirt den Niederschlag nach einiger Zeit ab und setzt zum Filtrat tropfenweise so viel weingeistige Kalilösung unter stetem Umrühren, dass ein Tropfen geröthetes Lackmuspapier deutlich bläut; man lässt es darauf in einem gut bedeckten Gefäss 24 Stunden an einem kalten Orte stehen, giesst die Flüssigkeit vorsichtig ab und stürzt das Becherglas auf Filtrirpapier um, damit dasselbe den Rest rasch aufsaugt. Den Boden und die Wände des Glases findet man mit einem krystallinischen Ueberzuge bedeckt, der dem Glase das Aussehen überfrorener Fensterscheiben ertheilt, wenn er viel Zuckerkali enthält; man löst ihn in wenig destillirtem Wasser und prüft mit Kali und mit einer kalischen Kupferlösung.

Zur quantitativen Bestimmung des Zuckers sind vorzüglich drei Methoden in Anwendung: Die Bestimmung durch Gährung, durch kalische Kupferlösung und durch das Rotationsvermögen der Zuckerlösung. In einigen Fällen kann auch der Zucker in Substanz dargestellt und gewogen werden, z. B. bei Bestimmung des Rohrzuckergehalts in Runkelrüben: Von diesen wird eine gewogene Menge in Scheiben geschnitten, über Schwefelsäure getrocknet, gepulvert, mit starkem Weingeist ausgekocht, der weingeistige Auszug im Vacuum über gebranntem Kalk verdunstet und der nach einigen Tagen aus dem wasserfrei gewordenen Weingeist abgeschiedene Rohrzucker gesammelt, getrocknet und gewogen.

Bestimmung des Zuckers durch Gährung. — Man benutzt dazu den in nebenstehender Fig. 49 gezeichneten Apparat: *a* ist ein leichtes, etwa 100 Cc. fassendes Digerirfläschchen, welches mit einem doppelt durchbohrten Kork versehen ist, durch dessen eines Loch ein Glasrohr *b* luftdicht bis auf den Boden des Fläschchens und durch dessen anderes Loch luftdicht ein zwei Mal rechtwinklig gebogenes Glasrohr *c* gesteckt ist; dieses zweite Rohr *c* wird mit einem U-förmigen Glasrohr *d* verbunden, in welchem sich mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtete Bimsteinstückchen befinden, und endlich ist noch an letzteres mit Kautschuck *e* ein zweites U-förmiges Chlorcalciumrohr angebracht, das während des Versuchs das Wasser der Atmosphäre abhalten soll. — Man bringt in *a* 30 bis 40 Cc. der Zuckerlösung, setzt etwas frische Hefe hinzu, fügt den Kork und das Rohr *d* an und wägt den ganzen Apparat. Es wird dann das Rohr *b* mit etwas Baumwachs verschlossen, das Chlorcalciumrohr *f* angefügt und die ganze Vorrichtung 24 bis 48 Stunden an einem 25° bis 30° warmen Orte stehen gelassen, bis die Gährung vollendet ist (bis in Intervallen von 12 Stunden vorgenommene Wägungen keine Differenzen geben). Das Chlorcalciumrohr *f* wird mit dem wieder geöffneten Rohr *b* verbunden, durch den ganzen Apparat bei *e* Luft gesogen zur Entfernung der Kohlensäure und endlich wieder gewogen. — Der Gewichtsverlust des Apparats zeigt die Menge der aus dem Zucker entstandenen Kohlensäure an und da 88 Th. Kohlensäure 171 Th. Rohrzucker ($C_{12}H_{22}O_{11}$) oder 44 Th. Kohlensäure 99 Th. Traubenzucker ($C_6H_{12}O_6 + H_2O$) entsprechen, so lässt sich hieraus der Gehalt der

(Fig. 49.)



Flüssigkeit an einer dieser Zuckerarten berechnen. — Diese Methode kann keine ganz genauen Resultate liefern, da die zu Grunde gelegte Zersetzungsgleichung (§. 63) nach Pasteur's Versuchen nicht ganz richtig ist. Sie sind aber noch brauchbar, wenn kein zu grosser Ueberschuss an Hefe genommen wird (§. 63). Wenn ferner in einem Apparat, den man genau so wie den oben beschriebenen einrichtet, nur die Zuckerlösung weglässt, bestimmt wird, wie viel Kohlensäure von einer gewogenen Menge Hefe für sich unter denselben Verhältnissen, wie man sie bei der Gährung einhält, geliefert wird; zum Gährungsversuch mit dem Zucker muss dann natürlich auch eine gewogene Menge Hefe angewandt und die von dieser gelieferte Kohlensäure in Abzug gebracht werden. Endlich ist das Chlorcalciumrohr *f* zur Erzielung übereinstimmender Resultate nicht zu entbehren (Wicke, Ann. 96, 100).

Bestimmung des Zuckers durch kalische Kupferlösung. — Zur Darstellung einer kalischen Kupferlösung von bekanntem Gehalt, die beim Kochen für sich kein Kupferoxydul abscheidet, sind mehrere Vorschriften gegeben: Fehling (Ann. 72, 106) löst 40 Gr. krystallisirten Kupfervitriols in 160 Gr. Wasser und setzt diese Lösung nach und nach zu einer anderen, die aus 160 Gr. neutralem weinsaurem Kalium (oder Seignettesalz), aufgelöst in wenig Wasser, und 600 bis 700 Gr. Natronlauge von 1,12 spec. Gew. bereitet ist: das Ganze wird auf 1154,4 Cc. bei 15° verdünnt. 10 Cc. dieser Lösung werden vollständig reducirt von einer Zuckerlösung, die 0,05 Gr. Traubenzucker ($Є_6H_{12}Ө_6$) enthält; sie hält sich vor Kohlensäure geschützt Jahre lang, sollte sie jedoch durch Aufnahme von Kohlensäure schon beim Kochen für sich Kupferoxydul abscheiden, so vermischt man sie vor Ausführung der Zuckerbestimmung noch mit verdünnter Natronlauge (Fehling, Ann. 106, 75). — Städeler und Krause (Centralbl. 1854, 936) lösen 10 Gr. reines Kupfer in 50 Cc. concentrirter Salzsäure unter Zusatz von wenig Salpetersäure, neutralisiren vorsichtig die überschüssige Säure und verdünnen nach dem Erkalten auf 1000 Cc., ferner halten sie eine Weinsäurelösung, die in 40 Cc. 15 Gr. Weinsäure enthält, und eine Kalilösung, die in 1000 Cc. 150 Gr. käufliches Kalihydrat (das aber nicht mehr als 10 Proc. Wasser beim Schmelzen verlieren darf) enthält, vorräthig. Vor jedem Versuch werden 10 Cc. Kupferlösung, 2 Cc. Weinsäurelösung und 10 Cc. Kalilösung gemischt; sollte sich nach dem Verdünnen mit dem gleichen Volum Wasser beim Kochen Kupferoxydul ausscheiden, so muss noch mehr Weinsäure zugefügt werden. — Schiff (Ann. 112, 368) vermischt heisse Lösungen von Seignettesalz und Kupfervitriol, trocknet den Niederschlag nach dem Auswaschen bei 100° und löst vor jedem Versuch *x* Gr. des Niederschlags in $34^1/_7$ *x* Cc. Natronlauge von 1,006 spec. Gew.

Zur Ausführung der Zuckerbestimmungen bringt man z. B. 10 Cc. der Fehling'schen Kupferlösung nach dem Verdünnen mit etwa dem vierfachen Volum Wasser in einer Porzellanschale zum Kochen und tropft aus einer Bürette so lange von der verdünnten Traubenzuckerlösung hinzu, bis die blaue Färbung vollständig verschwunden, d. h. alles Kupfer als Oxydul gefällt ist; in der verbrauchten Zuckerlösung waren dann 0,05 Gr. Traubenzucker ($Є_6H_{12}Ө_6$) enthalten. — Da der Rohrzucker die Kupferlösung nicht reducirt, muss er vorher durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in modificirten Zucker übergeführt werden, der gleichen Reductionswerth wie der Traubenzucker besitzt (1 Aeq. Zucker reducirt dann auch 10 Aeq. Kupfersalz). — Milchzucker reducirt weniger Kupfersalz, nach Städeler und Krause und nach Schiff nur 7 Aeq., nach Boedeker und Fehling nahezu 8 Aeq.; wird er jedoch vorher durch Kochen mit Schwefelsäure in Lactose übergeführt, so reducirt er dieselbe Menge Kupfersalz (10 Aeq.) wie der Traubenzucker. — Sollen andere Zuckerarten mit der Kupferlösung quantitativ bestimmt werden, so muss man zuerst mit einer Probe des rein dargestellten Zuckers feststellen, wie viel Kupferlösung er reducirt. Wenn Harn, Fruchtsäfte u. s. w. noch andere Stoffe enthalten, die ebenfalls reducirend auf die Kupferlösung wirken, so können diese meistens durch Zusatz von etwas Bleiessig entfernt werden; zur Prüfung der Milch auf Milchzucker erhitzt man 20 Gr. in einer Porzellanschale, coagulirt das Casein durch Zusatz einiger Tropfen Es-

sigsäure, verdünnt das mit Kali schwach übersättigte Filtrat auf 500 Cc. und tropft von dieser Flüssigkeit zur siedenden Kupferlösung. (Ueber Bestimmung des Zuckers mit einer kalischen Kaliumeisencyanidlösung vergl. Gentele, Centralbl. 1859, 504 und Stammer, Centralbl. 1860, 870.)

Bestimmung des Zuckers mit dem Polarisationsapparat. — Nimmt man zuerst den einfachsten Fall, dass eine Lösung nur eine Zuckerart, z. B. Rohrzucker und weiter keine optisch wirksame Substanz enthält, so wird eine Lösung von dem Volum v von bekanntem Gehalt (ε Gewichtsth. Zucker enthaltend) dargestellt und mit dieser das Rohr (200 Mm. Länge) des Polarisationsapparats gefüllt; die an der Uebergangsfarbe beobachtete Ablenkung mag α sein. — Werden nun andere Zuckerlösungen, deren Volum (v) dasselbe, deren Zuckergehalt (ε) aber verschieden ist, untersucht, so beobachtet man an diesen die Ablenkung α', α'', α''' u. s. w. Das Gewicht des Zuckers in dem Volum v ist dann gleich den Producten $\varepsilon . \frac{\alpha'}{\alpha}$, $\varepsilon . \frac{\alpha''}{\alpha}$, $\varepsilon . \frac{\alpha'''}{\alpha}$ u. s. w.

Beispiel. Man habe die Ablenkung einer Rohrzuckerlösung, die 5 Gr. (ε) in 20 Cc. (v) enthält, zu 36°,9 beobachtet, so ist also $\alpha = + 36^0{,}9$. — An einer anderen Rohrzuckerlösung beobachtet man $\alpha' = + 12^0{,}3$, so enthält diese in 20 Cc. $= \varepsilon . \frac{\alpha'}{\alpha} = 5 . \frac{12{,}3}{36{,}9} = 1{,}66$ Gr. Zucker.

Enthält die Zuckerlösung aber ausser Rohrzucker noch Traubenzucker, der ebenfalls die Polarisationsebene nach rechts ablenkt, so ist die beobachtete Ablenkung α' die Summe der Ablenkungen, bewirkt durch x Gewichtsth. Rohrzucker und y Gewichtsth. Traubenzucker. Man vermischt darauf die Lösung mit $^1/_{10}$ Vol. Salzsäure und erwärmt 10 Minuten auf 60° bis 70°, wodurch der Rohrzucker in linksdrehenden modificirten Zucker übergeführt wird. Es wird darauf zum zweiten Male das Rotationsvermögen geprüft und die jetzt beobachtete Ablenkung α'' ist bewirkt durch die Ablenkung von y Gewichtsth. rechtsdrehendem Traubenzucker und dem aus dem Rohrzucker entstandenen linksdrehenden modificirten Zucker. Wegen der Verdünnung der Flüssigkeit mit Salzsäure ist aber für α'' jetzt der Werth $^{10}/_9\,\alpha''$ einzusetzen. Nimmt man nun an, dass aus x Gewichtsth. rechtsdrehendem Rohrzucker rx Gewichtsth. linksdrehender modificirter Zucker entstehen, so gelangt man zu den beiden Gleichungen:

$$x + y = \alpha',$$
$$y - rx = {}^{10}/_9\,\alpha''.$$

Der Coefficient r ist bei Anwendung von Salzsäure und der Temperatur 22° (bei welcher die zweite Beobachtung der Ablenkung angestellt werden muss) — 0,38 und mithin sind alle Werthe gegeben, um die beiden Unbekannten x und y zu bestimmen.

Sehr gefärbte Zuckerlösungen eignen sich nicht zur Untersuchung mit dem Polarisationsapparat; es gelingt aber häufig sie durch Fällung mit Bleiessig oder Filtration durch Thierkohle zu entfärben. (Ueber Benutzung des Polarisationsapparats zur Saccharimetrie vergl. Pohl, Centralbl. 1857, 1 und 34.)

§. 279. Rohrzucker, $C_{12}H_{22}O_{11}$. — Der Rohrzucker war schon den Alten bekannt, wurde aber vorzugsweise nur als Arzneimittel gebraucht. Erst nach der Entdeckung Amerikas wurde er durch Anpflanzung des Zuckerrohrs allgemeiner verbreitet. Das Vorkommen des Zuckers in den Rüben bemerkte 1747 Marggraf, und 1796 versuchte Achard zuerst in Schlesien ihn im Grossen daraus zu gewinnen; jedoch fand dieser Fabrikationszweig nicht eher weitere Ausdehnung, als bis er durch die Continentalsperre begünstigt wurde. Der Rohrzucker findet sich sehr verbreitet im Pflanzenreich: im Zuckerrohr, den

Runkelrüben, dem Ahornsaft, Sorghum saccharatum, den Palmen, Johannisbrod, Ananas, Erdbeeren, Apricosen, Aepfeln, Orangen u. s. w.

Darstellung des Zuckers. — Ahornzucker wird — im Verhältniss zum Rohrzucker und Rübenzucker in sehr geringer Menge — in Nordamerika aus dem Safte vom Acer saccharinum gewonnen. Die Bäume werden im Frühjahr bis in das Holz angebohrt, der ausfliessende Saft mittelst Röhren in untergestellte Gefässe geleitet und binnen 24 Stunden so weit eingedampft, dass er beim Eingiessen in Formen erstarrt. Aus mittelgrossen Bäumen erhält man in 24 Stunden etwa 8 Liter Saft.

Rohrzucker. — Das reife Rohr wird abgeschnitten, von Blättern befreit, zwischen eisernen Walzen ausgepresst, der Saft mit wenig Kalk (0,01 bis 0,03 Proc.) zur Entfernung des Albumins u. s. w. auf 60° erhitzt, abgeschäumt, die klare Flüssigkeit schnell auf 23° des Aräometers eingedampft und dann durch Leinen filtrirt. Der Saft wird darauf zum Syrup eingedampft, den man in flachen Gefässen mit durchlöchertem Boden, dessen Löcher mit Zapfen verschlossen werden, unter Umrühren erkalten lässt; nach dem Erstarren öffnet man die Löcher, damit der Syrup abtropft, den man wieder eindampft und ebenso behandelt, so lange er noch Krystalle liefert. Der letzte nicht mehr krystallisirende Syrup wird in der Regel zur Rumfabrikation benutzt, der noch gelb gefärbte körnige Zucker als Rohzucker oder Moscovade zur Raffination nach Europa geschickt.

Die Raffination geschieht durch Auflösen des Rohzuckers in etwa $\frac{1}{3}$ seines Gewichts Wasser, Kochen der Lösung mit Ochsenblut und Knochenkohle, Filtration, Verdunsten des Filtrats in luftverdünnten Räumen bis auf 42° bis 43° Beaumé und Ausfliessenlassen in Wärmpfannen, die mit Wasserdampf auf 80° erwärmt worden sind, bis der Syrup anfängt körnige Krystalle abzuscheiden und die Temperatur auf 50° bis 65° gesunken ist. Er wird jetzt in kegelförmige, aus nicht glasirtem Thon oder aus Kupferblech verfertigte Formen gebracht, die an der Spitze eine mit einem Stöpsel verschlossen gehaltene Oeffnung besitzen; nach dem vollständigen Erstarren wird der Stöpsel entfernt, der Syrup abtropfen gelassen und die breite Fläche des Kegels entweder mit einer Lage feuchten Thons bedeckt, welcher das Wasser langsam an den Zucker abgiebt, oder mit einer gesättigten reinen Zuckerlösung übergossen, wodurch die braune Mutterlauge verdrängt wird. Ist der Zucker vollkommen weiss geworden, so wird er in stark geheizten Trockenstuben getrocknet. — Der abfliessende Syrup wird noch einigemal auf krystallisirten Zucker und die letzte Mutterlauge auf Weingeist verarbeitet. — Grosse Zuckerkrystalle, Candiszucker, gewinnt man durch langsames Verdunsten des auf 37° des Aräometers concentrirten Zuckersaftes. — Von den 20 bis 21 Proc. Rohrzucker des Zuckerrohrs werden nur 6 bis 6,5 Proc. als weisser Zucker (Hutzucker) gewonnen.

Rübenzucker. — Die möglichst frischen Runkelrüben werden zerrieben, ausgepresst und der Saft mit etwas Kalkmilch gekocht, colirt, eingedampft, durch Filtration durch Thierkohle entfärbt und zur Krystallisation gebracht; der noch unreine Zucker wird wie beim Rohrzucker angegeben ist gereinigt. — Von den 10 Proc. Zucker, welche durchschnittlich in den Runkelrüben enthalten sind, gewinnt man nur 5 bis 5,5 Proc. als krystallisirten Zucker. Ein Hauptgrund dieses Verlustes soll darin liegen, dass der in den frischen Rüben enthaltene krystallisirbare Zucker sich beim Aufbewahren der Rüben in nicht krystallisirbaren Zucker verwandelt (dieser in der Melasse enthaltene Zucker ist übrigens kein Fruchtzucker, denn er reducirt die Fehling'sche Lösung auch bei Siedhitze nicht). Maumené (Ann. de Chim. et de Phys. [3.] 48, 23) hat deshalb vorgeschlagen, die Rüben möglichst frisch zu zerreiben und auszupressen, den Saft mit 5 Proc. Kalkhydrat zu vermischen und dann in Cisternen bis zur Zeit der Einkochung aufzubewahren. Durch diesen Kalkzusatz wird die Umwandlung des krystallisirbaren Zuckers in nicht krystallisirbaren verhindert. Ehe der Saft verdunstet wird, fällt man mit Kohlensäure aus $\frac{9}{10}$ desselben den Kalk heraus, fügt das letzte $\frac{1}{10}$ hinzu und verdunstet zur Krystallisation. Dieser Zuckersaft färbt sich beim Eindampfen kaum und braucht nicht oder wenigstens

nur mit wenig Thierkohle entfärbt zu werden; es ist nämlich durch die vorhergehende Behandlung des Zuckersafts mit Kalk die Entstehung des nicht krystallisirbaren Zuckers verhindert, welcher gerade die unangenehme Eigenschaft besitzt, sich beim Erwärmen mit Kalk oder anderen Alkalien zu bräunen.

Der Rohrzucker krystallisirt in durchsichtigen monoklinischen Prismen, mit hemiëdrischen Flächen, die rein süssen Geschmack besitzen, hart sind, beim Zerbrechen im Dunkeln leuchten, das spec. Gew. 1,606 besitzen und sich an trockner Luft nicht verändern. Er schmilzt bei 160° zu einer dicken durchsichtigen Flüssigkeit, die zu einer amorphen durchsichtigen Masse erstarrt und allmälig wieder krystallinische Textur annimmt (Gerstenzucker).

Nach Gélis (Centralbl. 1859, 712) soll der Rohrzucker beim Erhitzen auf 160° sich nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Rohrzucker.}}{C_{12}H_{22}O_{11}} = \underset{\text{Saccharid.}}{C_6H_{10}O_5} + \underset{\text{Traubenzucker.}}{C_6H_{12}O_6}$$

umsetzen. — Der geschmolzene Zucker ist nur zur Hälfte gährungsfähig, reducirt nur halb so viel kalische Kupferlösung als ein gleiches Gewicht Traubenzucker und verhält sich nach der Behandlung mit Säuren gegen reducirende Stoffe und Fermente wie Traubenzucker. Bei der optischen Prüfung verhält er sich wie ein Gemenge gleicher Theile Saccharid und Traubenzucker $[\alpha] = +35°$ bis $+38°$. — Die Lösung des Saccharids bleibt beim Abdampfen syrupförmig; es lenkt die Polarisationsebene nach rechts, $[\alpha] = +15°$ ungefähr und bei Behandlung mit Säuren oder siedendem Wasser wird es linksdrehend. — Bei längerem Erhitzen auf 160° geht der Zucker in Caramelan über, färbt sich, erleidet aber keinen Gewichtsverlust, weil das vom Saccharid sich trennende Wasser einen anderen Theil derselben Substanz in Traubenzucker verwandelt. Bei 190° zersetzt der Zucker sich unter Abgabe von Wasser (und geringer Mengen Essigsäure und Furfurol) und wird in gefärbte Producte verwandelt, die Caramelan, Caramelen und Caramelin (s. d.) genannt sind; er bläht sich bei dieser Temperatur oder bei 200° auf und entwickelt Wärme, so dass die Reaction häufig auch dann nicht unterbrochen wird, wenn man das Feuer entfernt (Gélis, Ann. de Chim. et de Phys. [3.] 52, 352). — Zwischen 250° und 300° geht unter starkem Aufblähen eine gelb gefärbte, sauer reagirende, die Augen zu Thränen reizende Flüssigkeit über, in noch höherer Temperatur wird das Destillat stärker gefärbt und trübe, zuletzt treten Gase in grosser Menge auf und es bleiben 32 bis 34 Proc. Kohle; die Destillationsproducte enthalten Aldehyd, Aceton, Essigsäure, Furfurol und theerartige Substanzen (Völkel, Ann. 85, 59).

Der Zucker löst sich in $^1/_3$ seines Gewichts kalten, in jeder Menge siedenden Wassers, in wässrigem, aber nicht in absolutem Alkohol und in Aether; das specifische Gewicht der wässrigen Lösung bei 15° ist:

Zucker.	Wasser.	Specifisches Gewicht.
100 Th.	50 Th.	1,345
100 „	100 „	1,257
100 „	140 „	1,200
100 „	180 „	1,176

Zucker.	Wasser.	Specifisches Gewicht.
100 Th.	200 Th.	1,170
100 „	250 „	1,147
100 „	450 „	1,089
100 „	650 „	1,063
100 „	945 „	1,045
100 „	2445 „	1,018

Die Zuckerlösung lenkt die Polarisationsebene nach rechts ab und die specifische Drehkraft ist für die Uebergangsfarbe $[\alpha] = 73^0,8$; das Rotationsvermögen bleibt beim Aufbewahren einer reinen Zuckerlösung und bei Aenderung ihrer Temperatur unverändert, die von Vielen beobachtete Verminderung desselben rührt nach Béchamp (Centralbl. 1858, 395) von einer Schimmelbildung her und zeigt sich nicht, wenn die Zuckerlösung vor Luftzutritt geschützt, oder mit Kreosot oder antiseptisch wirkenden Salzen vermischt aufbewahrt wird.

Der Zucker wird bei gewöhnlicher Temperatur oder rascher beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, Salzsäure oder anderen Säuren, in rechtsdrehenden Traubenzucker und linksdrehenden Fruchtzucker verwandelt, welches Gemenge bei 14^0 die specifische Drehkraft $[\alpha] = -27^0,0$ besitzt. Hefe verwandelt ihn zuerst in derselben Weise und bringt ihn dann in Gährung. Erwärmt man die Zuckerlösung mit der Hefe auf 55^0, so verliert letztere die Fähigkeit weinige Gährung hervorzubringen, erzeugt aber noch modificirten Zucker aus dem Rohrzucker (siehe unten). — Anhaltendes Kochen mit Säuren verwandelt den Zucker in schwarze Humussubstanz.

Er erwärmt sich bedeutend beim Befeuchten mit concentrirter Schwefelsäure, wird schwarz und entwickelt Ameisensäure und schweflige Säure; wird die Temperaturerhöhung vermieden, so entsteht eine sogenannte gepaarte Säure. — Phosphorsäureanhydrid wirkt erst in der Wärme ein, entwickelt Ameisensäure und bildet ebenfalls Humussubstanzen.

Bei der Destillation mit Braunstein oder chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure geht Ameisensäure über. Mit Salpetersäure bei etwa 50^0 behandelt entsteht Zuckersäure, beim Kochen mit Salpetersäure Oxalsäure. Ein Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure liefert eine Salpetersäureverbindung. Mit Weinsäure auf 100^0 erhitzt entsteht eine saure Verbindung, die aber modificirten Zucker zu enthalten scheint.

Trocknes Chlor wirkt in der Kälte kaum ein, bei 100^0 entsteht eine braune, in Wasser theilweise lösliche Masse. Eine Zuckerlösung wird langsam von Chlor zersetzt unter Bildung von Salzsäure, Kohlensäure und anderen Stoffen. Cyanchlorid und Antimonchlorid verwandeln den Zucker in braune oder schwarze Materien. Fluorbor wird erst in der Wärme absorbirt, wobei Schwärzung eintritt. — Der Zucker verwandelt sich in modificirten Zucker beim Erhitzen mit wenig Wasser und Chlorbarium oder Chlorcalcium in verschlossenen Gefässen auf 100^0; Chlorkalium und Chlornatrium sowie reines Wasser bewirken diese Umsetzung bei derselben Temperatur nur langsam.

Der Zucker vereinigt sich mit Alkalien und anderen Metalloxyden in bestimmten Verhältnissen (Saccharate). Bei anhaltendem Kochen mit verdünnter Kalilauge bei Luftabschluss entsteht eine schwarze Säure, bei Luftzutritt ausserdem noch Ameisensäure. Bei vorsichtigem Schmelzen mit Kalihydrat entstehen Essigsäure und Propionsäure, in höherer Temperatur auch Kohlensäure und Oxalsäure. Mit gebranntem Kalk destillirt liefert der Zucker Wasser, Aceton, Metaceton und andere Producte.

In einer Lösung von salpetersaurem Silber erzeugt der Zucker beim Kochen einen schwarzen Niederschlag, aus Goldchlorid scheidet er Gold ab. Die mit Kali vermischte Zuckerlösung färbt sich auf Zusatz einiger Tropfen Kupfervitriollösung blau und erst bei anhaltendem Kochen wird Kupferoxydul gefällt. — Indigblau wird von einer kalischen Zuckerlösung entfärbt.

Die Verbindungen des Zuckers mit Basen sind vorzüglich von Péligot (Ann. de Chim. et de Phys. [2.] 67, 113; [3.] 54, 377) und Soubeiran (Journ. de Pharm. [3.] 1, 469) untersucht.

Zuckerkali und Zuckernatron. — In einer weingeistigen Zuckerlösung bringt eine concentrirte Kali- oder Natronlösung einen klebrigen Niederschlag hervor, der nach dem Waschen mit Weingeist fester wird und sich schon bei 110° bräunt; die Zusammensetzung scheint $C_{12}H_{22}O_{11}, K_2O$ oder $C_{12}H_{22}O_{11}, Na_2O$ zu sein.

Zuckerbaryt, $C_{12}H_{22}O_{11}, Ba_2O$. — In der Mischung verdünnter Lösungen von Barythydrat und Zucker entstehen beim Kochen warzige Krystalle, concentrirte Lösungen erstarren schon in der Kälte zu einem Krystallbrei. — Glänzende Blättchen, von welchen 100 Th. Wasser bei 15° 2,1, bei 100° 2,3 Th. lösen und die schon durch die Kohlensäure der Luft zersetzt werden.

Zuckerkalk. — Kalkhydrat löst sich in Zuckerlösung in reichlicher Menge. In concentrirter Zuckerlösung scheint sich eine Verbindung von der Formel $3C_{12}H_{22}O_{11}, 4Ca_2O$, in verdünnter Zuckerlösung eine Verbindung von der Formel $3C_{12}H_{22}O_{11}, 2Ca_2O$ zu bilden; in sehr verdünnten Lösungen wächst die Menge des gelösten Kalks im Verhältniss zum Zucker wieder, weil dann die Auflöslichkeit des Kalks in reinem Wasser hinzukommt (Berthelot, Ann. de Chim. et de Phys. [3.] 46, 173). Wird eine concentrirte Zuckerlösung mit überschüssigem Kalkhydrat längere Zeit in einem verschlossenen Gefäss bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen und das Filtrat nach Zusatz einer neuen Menge Zucker mit Weingeist gemischt, so entsteht ein nicht krystallinischer, nach dem Trocknen harziger und brüchiger Niederschlag, der $C_{12}H_{22}O_{11}, Ca_2O$ zusammengesetzt ist. Er löst sich leicht in kaltem Wasser und die Lösung trübt sich oder coagulirt — wenn sie concentrirt ist — beim Kochen, wird aber beim Erkalten wieder klar; wird die Flüssigkeit siedendheiss filtrirt, so ist der Niederschlag nachher fast unlöslich in kaltem und heissem Wasser, nicht löslich in Zuckerlösung, und besitzt die Zusammensetzung $C_{12}H_{22}O_{11}, 3Ca_2O$. Derselbe Niederschlag bildet sich beim Kochen einer mit überschüssigem Kalk in Berührung gewesenen Zuckerlösung. — Die Zuckerkalklösung kann ohne dass der Zucker sich ändert lange gekocht werden, weshalb der Kalk Anwendung bei der Zuckerfabrikation findet; sie besitzt geringeres Rotationsvermögen als reiner Zucker und löst schon in der Kälte eine gewisse Menge phosphorsauren und kohlensauren Calciums.

Zuckerblei, $C_{12}H_{18}Pb_4O_{11}$. — Ammoniakalische Bleizuckerlösung bringt in Zuckerlösung einen gelatinösen Niederschlag hervor, der sich in heissem Wasser löst und daraus nach einigen Tagen in warzigen oder nadelförmigen Krystallen wieder anschiesst; aus Zuckerkalklösung fällt Bleizucker dieselbe Verbindung,

welche sich auch bei längerem Stehen der Bleiglätte mit Zuckerlösung bildet. Sie ist unlöslich in kaltem Wasser, zieht Kohlensäure aus der Luft an und zersetzt sich nicht bei 200°.

Chlornatrium und Zucker, $C_{12}H_{22}O_{11}$, NaCl. — Die zum Syrup verdunstete Lösung von 1 Th. Kochsalz und 4 Th. Zucker giebt bei freiwilligem Verdunsten an einem trocknen Ort zuerst Krystalle von reinem Zucker, später glänzende Krystalle der obigen Verbindung, die zugleich salzig und süss schmecken und an feuchter Luft zerfliessen.

Salpetersäurezucker entsteht nach Schönbein (Pogg. Ann. 70, 167), wenn bei 2° Zucker mit einem Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure behandelt wird. Er ist nach dem Trocknen eine farblose, harte, geruch- und geschmacklose Masse, die in der Wärme erst erweicht, dann detonirt, sich in Weingeist, aber nicht in Wasser löst und beim Kochen seiner Lösung in Aetherweingeist mit schwefligsaurem Ammonium unter Stickgasentwickelung Ammoniumsalze liefert.

§. 280. Modificirter Rohrzucker (Sucre interverti). — Die Umwandlung, welche der Zucker bei Behandlung mit verdünnten Säuren, bei erster Einwirkung der Hefe und beim Aufbewahren seiner wässrigen Lösung (wenn Schimmelbildung eintritt) erleidet, ist namentlich von Dubrunfaut (Compt. rend. 42, 901) genauer beschrieben.

Dieser modificirte Zucker lenkt die Polarisationsebene nach links (§. 270) und sein Gewicht beträgt nach dem Trocknen bei 100° im Vacuum 5 Proc. mehr, als der zum Versuch benutzte Rohrzucker, letzterer hat also 1 Mol. Wasser aufgenommen, aus $C_{12}H_{22}O_{11}$ ist $C_{12}H_{24}O_{12}$ geworden.

Beim Eindampfen der Lösung des modificirten Zuckers scheidet sich daraus ein fester Zucker ab, der nach gehöriger Reinigung die Zusammensetzung des krystallisirten Traubenzuckers, $C_6H_{14}O_7$, besitzt, wie dieser bei 100° H_2O abgiebt und die Polarisationsebene gleich weit nach rechts ablenkt.

Werden 10 Gr. modificirter Zucker in 100 Gr. Wasser gelöst und mit 6 Gr. Kalkhydrat versetzt, so entsteht nach dem Schütteln eine feste Masse; beim Auspressen liefert sie eine Mutterlauge, die allen rechtsdrehenden Traubenzucker des modificirten Zuckers als löslichen Zuckerkalk enthält, während die feste Masse nach dem Auswaschen ein krystallisirtes Kalksalz von linksdrehendem Zucker ist, aus welchem dieser letztere mit Oxalsäure abgeschieden wird. — Dieser linksdrehende Zucker ist syrupartig, nicht krystallisirbar, besitzt nach dem Trocknen im Vacuum die Formel $C_6H_{12}O_6$, und zeigt die specifische Drehkraft des Fruchtzuckers:

bei 14° $[\alpha] = -106°$
„ 52° $[\alpha] = -79°,5$
„ 90° $[\alpha] = -53°$.

Der modificirte Rohrzucker besteht also aus zwei Zuckerarten, einem festen rechtsdrehenden (Traubenzucker) und einem syrupförmigen linksdrehenden, und die Umwandlung des Rohrzuckers erfolgt nach der Gleichung:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6.$$

Rohrzucker. Traubenzucker (rechtsdrehend). Syrupförmiger Zucker (linksdrehend).

Das Verhalten gegen Hefe siehe §. 272.

In vielen Früchten finden sich Traubenzucker und Fruchtzucker in demselben Verhältniss wie in dem modificirten Rohrzucker (Buignet, Ann. de Chim. et de Phys. 1861, 61, 233.)

§. 281. Trehalose, Mycose, $C_{12}H_{22}O_{11} + 2H_2O$. — Die Trehalose bezeichnete Zuckerart wurde 1858 von Berthelot (Ann. 108, 117) in einer Trehala genannten und wahrscheinlich aus Syrien stammenden Substanz, welche im Orient ziemlich verbreitet als Nahrungsmittel verwendet wird, die Mycose zu derselben Zeit von Mitscherlich (Ann. 106, 15) im Mutterkorn entdeckt. Beide gleichen sich in fast allen Eigenschaften so vollständig, dass man sie für identisch halten müsste, wenn nicht die Trehalose das polarisirte Licht weiter nach rechts ablenkte, als die Mycose.

Die Trehala — rundliche, olivengrosse, hohle Masse — wird mit siedendem Alkohol ausgezogen und die aus der verdunsteten Lösung gewonnenen Krystalle mit kaltem Alkohol gewaschen und aus siedendem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. — Fein gepulvertes Mutterkorn wird mit Wasser ausgezogen, der Auszug mit basisch essigsaurem Blei gefällt, die abfiltrirte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff vom Blei befreit und zum Syrup verdampft. In demselben bilden sich bei längerem Stehen Krystalle, die durch Umkrystallisiren aus Wasser und Weingeist gereinigt werden. — Süss schmeckende, harte, glänzende, rhombische Krystalle, die sich leicht im Wasser, kaum in kaltem, ziemlich in kochendem Weingeist, nicht in Aether lösen, bei gewöhnlicher Temperatur theilweise, bei 100° (Trehalose, bei 130° Mycose) das Krystallwasser vollständig verlieren, bei 100° in einem Glasrohr, bei 120° bis 140° in einem Tiegel zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen, die beim Erkalten zu einer dem Gerstenzucker ähnlichen Masse erstarrt, und erst über 200° sich zersetzt und eine schwarze unlösliche Masse liefert. Ihre Lösung gährt mit Hefe sehr langsam und liefert beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure langsam einen gährungsfähigen und alkalische Kupferlösung reducirenden Zucker, der mit Traubenzucker identisch zu sein scheint. Die Lösung der Trehalose lenkt die Polarisationsebene nach rechts ab (Trehalose mit Krystallwasser $[\alpha] = + 199°$; Mycose mit Krystallwasser $[\alpha] = + 173°$ gefunden). In ihrem Verhalten gegen Alkalien, Säuren, ammoniakalische Bleizuckerlösung und alkalische Kupferlösung gleichen Trehalose und Mycose vollkommen dem Rohrzucker.

§. 282. Melezitose, $C_{12}H_{22}O_{11}$. — Von Berthelot 1859 (Ann. de Chim. et de Phys. [3.] 55, 282) untersucht. Sie findet sich in einer Ausschwitzung der Pinus larix (Manna von Briançon), welche kleine weissliche Kugeln bildet. — Der zum Syrup verdunstete heiss bereitete weingeistige Auszug der Manna von Briançon setzt nach einigen Wochen Krystalle ab, die man abpresst, mit warmem Alkohol abwäscht und aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. — Sehr kleine, harte, glänzende Krystalle, von schwach süssem Geschmack, die Krystallwasser (wahrscheinlich H_2O) enthalten,

welches leicht durch Efflorescenz und vollständig bei 110° entweicht; sie schmelzen unter 140°, zersetzen sich unter 200°, lösen sich leicht in Wasser, nicht in Aether, kaum in kaltem, etwas mehr in kochendem Weingeist. Die Lösung lenkt die Polarisationsebene nach rechts, $[\alpha] = + 94^0$, gährt nach dem Vermischen mit Hefe sehr langsam und unvollständig, nach der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure leicht und vollständig. — Die übrigen Reactionen stimmen mit denen des Rohrzuckers überein.

§. 283. Melitose, $C_{12}H_{22}O_{11}, 3H_2O$. — Sie findet sich in der australischen Manna (Eucalyptusmanna) und wurde in derselben schon 1843 von Johnston bemerkt, aber erst 1856 von Berthelot (Ann. de Chim. et de Phys. [3.] 46, 66) genauer untersucht. — Die australische Manna wird mit Wasser und Thierkohle behandelt und der Auszug der freiwilligen Verdunstung überlassen. — Kleine, schwach süss schmeckende Nadeln, die in Wasser fast ebenso löslich sind, wie Mannit; bei 100° verlieren sie 2 Mol. Krystallwasser, färben sich bei 130° unter Verlust von noch einem Molecül Wasser schwach gelblich, verbreiten dabei einen eigenthümlichen, angenehmen Geruch und verkohlen in noch höherer Temperatur. Die Melitose besitzt in ihren Eigenschaften grosse Aehnlichkeit mit dem Rohrzucker: Ihre Lösung lenkt die Polarisationsebene nach rechts ab, für die wasserfreie Melitose berechnet ist $[\alpha] = + 102^0$, nach dem Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure in geringerem Grade $[\alpha] = + 63^0$; sie reducirt nicht die kalische Kupferlösung, wohl aber nach der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure; sie wird beim Kochen mit Baryt nicht merklich verändert, fällt die ammoniakalische Bleizuckerlösung, färbt sich beim Kochen mit rauchender Salzsäure schwarz und liefert nach dem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und Entfernung der Säure mit Kreide beim Verdunsten des Filtrats einen nicht krystallisirbaren von der Melitose verschiedenen Syrup — Eucalyn —. Mit Salpetersäure entsteht bei vorsichtiger Behandlung zuerst wenig Schleimsäure, dann Oxalsäure.

Mit Hefe geräth die Lösung der Melitose in Gährung, aber es bildet sich nur die Hälfte an Weingeist und Kohlensäure, welche aus einer gleichen Gewichtsmenge Traubenzucker gewonnen werden können, und auch nach der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure wird keine grössere Ausbeute an diesen Verbindungen erhalten. Wird die ausgegohrene Flüssigkeit verdunstet, so bleibt eine zuckrige, syrupartige Masse, Eucalyn genannt, deren Zusammensetzung $C_6H_{12}O_6 + H_2O$, nach dem Trocknen bei 100° $C_6H_{12}O_6$ ist. Das Eucalyn lenkt die Polarisationsebene nach rechts ab, $[\alpha] = + 65^0$ ungefähr, färbt sich schon bei 110°, wird schwarz und unlöslich bei 200°, wird bei 100° von Baryt stark gefärbt, bei derselben Temperatur von concentrirter Schwefelsäure und rauchender Salzsäure in einigen Stunden zerstört, reducirt alkalische Kupferlösung und liefert mit Salpetersäure Oxalsäure. Die Melitose zersetzt sich bei der Gährung nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Melitose.}}{C_{12}H_{24}O_{12}} = 2\,CO_2 + 2\,C_2H_6O + \underset{\text{Eucalyn.}}{C_6H_{12}O_6}.$$

§. 284. **Milchzucker**, $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$. — Er wurde zuerst 1619 von Bartoletti erwähnt und vorzüglich durch Testi, 1698, bekannt. Mit Sicherheit ist er nur in der Milch nachgewiesen.

Man fällt aus der Milch mit verdünnter Schwefelsäure das Casein, verdunstet das Filtrat zur Krystallisation und reinigt den abgeschiedenen Milchzucker durch mehrmalige Krystallisationen unter Zusatz von Thierkohle. — In der Schweiz stellt man ihn im Grossen aus den Molken dar, die man als Nebenproduct bei der Käsebereitung gewinnt.

Der Milchzucker schiesst in weissen durchscheinenden harten Krystallen des rhombischen Systems an, deren spec. Gew. 1,53 ist und die sich unter Temperaturerhöhung in 5 bis 6 Th. kaltem, in 2½ Th. kochendem Wasser, nicht in kaltem Alkohol und in Aether lösen. Wasser von + 10° nimmt beim Stehen mit überschüssigem Milchzucker 0,1455 seines Gewichts auf und die Lösung besitzt das spec. Gew. 1,055; wird sie bei + 10° verdunstet, so scheiden sich erst Krystalle ab, wenn das specifische Gewicht der Lösung 1,063 geworden ist, und das Wasser hält dann 0,2164 seines Gewichts Zucker in Lösung. Die wässrige Lösung schmeckt schwach süss. — Der Milchzucker schmilzt bei 203°,5. — Er verändert sich nicht bei 100°, verliert zwischen 110° und 150° 1 Mol. H_2O (5 Proc.), ohne zu schmelzen und sein Ansehen zu ändern, färbt sich bei 150° bis 165° gelb und geht bei anhaltendem Erhitzen auf 175° unter Entwickelung eines eigenthümlichen Geruchs und eines Gewichtsverlustes von 13 Proc. (der bei 100° getrockneten Substanz) grösstentheils in eine braune, ungeschmolzene, in Wasser lösliche geschmacklose Substanz (Lactocaramel, $C_{12}H_{20}O_{10}$) über; dasselbe Product wird durch mehrstündiges Erhitzen auf 180° gewonnen, nur ist es dann geschmolzen. Lässt man eine Temperatur über 200° oder die Temperatur von 175° noch längere Zeit auf den Milchzucker einwirken, so verschwindet das Lactocaramel und es entstehen braune, in Wasser unlösliche Producte (Lieben, Centralbl. 1856, 567).

Die Milchzuckerlösung dreht die Polarisationsebene nach rechts, $[\alpha] = + 59°,3$ (für $C_{12}H_{22}O_{11}$), und das Rotationsvermögen nimmt beim Stehen der Lösung — langsamer bei 0°, augenblicklich bei 100° — ab und ist im Augenblick der Lösung $^8/_5$mal so gross, als dann, wenn es constant geworden ist (Dubrunfaut, Compt. rend. 42, 228).

Durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure wird der Milchzucker in Lactose (siehe unten) verwandelt (Pasteur, Compt. rend. 42, 347). — Beim Kochen mit Salpetersäure entstehen aus dem Milchzucker Schleimsäure, Weinsäure, Zuckersäure und Oxalsäure (Liebig, Ann. 113, 1).

Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure verwandeln den Milchzucker in schwarze Substanzen. Salzsäuregas wird reichlich von ihm absorbirt und Schwefelsäure entwickelt das Gas wieder unter Brausen. — Ein Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure bildet eine explodirende Salpetersäureverbindung, die mit Wasser gefällt wird und aus Weingeist und perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirt (Vohl, Ann. 70, 362).

Der Milchzucker wird von Hefe unter den gewöhnlichen Bedingungen der Weingährung nicht verändert. Aber in Berührung mit Käse und ähnlichen Stoffen wird er in Milchsäure verwandelt (Sauerwerden der Milch) und kann hierbei unter noch nicht genau bekannten Umständen Alkohol und Kohlensäure liefern; die Kirgisen bereiten aus Stutenmilch ein berauschendes Getränk.

Aus der kalischen Kupferlösung scheidet der Milchzucker schon in der Kälte Kupferoxydul, und die Mengen Traubenzucker und Milchzucker, welche gleichviel Oxyd zu Oxydul reduciren, verhalten sich wie 7 : 10 (Rigaud, Ann. 90, 298. Städeler und Krause, Centralbl. 1854, 936. Schiff, Ann. 104, 330) oder wie 8 : 10 (Boedeker, Ann. 100, 290. Fehling, Ann. 106, 78). Auch Silbersalze, Quecksilbersalze u. s. w. werden vom Milchzucker bei Gegenwart von Alkalien reducirt.

Beim Erwärmen mit Alkalien färbt sich die Milchzuckerlösung gelb und verdunstet man die Flüssigkeit, so bleibt ein brauner Rückstand, ähnlich dem aus Traubenzucker entstehenden. Vermeidet man jede Erwärmung, so fällt Weingeist aus der Lösung des Milchzuckers in concentrirter Kalilauge und Natronlauge eine Verbindung in weissen Flocken, aus welcher Säuren, sogar Kohlensäure, wieder unveränderten Milchzucker abscheiden. — Kalkhydrat geht mit dem Milchzucker eine lösliche, durch Weingeist fällbare Verbindung ein und überschüssiges Kalkhydrat fällt den Milchzucker aus seiner Lösung als eine wenig lösliche, basische Verbindung. Bleioxyd entwickelt bei gelindem Erwärmen Wasser aus dem Milchzucker. Eine Milchzuckerlösung löst bei Digestion unter 50° Bleioxyd, während zugleich eine unlösliche Verbindung entsteht; die Lösung hinterlässt beim Verdunsten im Vacuum eine gummiartige Masse.

Mit Kochsalz geht der Milchzucker keine Verbindung ein.

Beim Erwärmen des Milchzuckers mit Weinsäure bilden sich mehrere saure Verbindungen, für deren Calciumsalze Berthelot (Chim. org. fondée sur la synthèse T. II, 296) die Formeln $\mathrm{C_{22}H_{24}Ca_6O_{27} + 5\,H_2O}$ (Galactosotétratartrique) und $\mathrm{C_{34}H_{42}Ca_4O_{35} + 5\,H_2O}$ (Trigalactosotétratartrique) giebt.

§. 285. **Lactose.** — Man kocht 100 Th. Milchzucker mit 400 Th. Wasser und 2 Th. Schwefelsäure mehrere Stunden, sättigt mit Kreide und verdunstet das Filtrat zum Syrup. — Die Lactose krystallisirt — leichter als der Traubenzucker — in warzenförmigen Massen, die unter der Lupe zuweilen durchsichtige, sechsseitige Blättchen erkennen lassen; sie sind härter und besser ausgebildet als die Traubenzuckerkrystalle. Ihre Lösung lenkt die Polarisationsebene nach rechts. Mit Salpetersäure behandelt liefert die Lactose zweimal so viel Schleimsäure als der Milchzucker. Mit Kochsalz geht sie keine Verbindung ein. Mit Hefe geht sie in weinige Gährung und das Rotationsvermögen nimmt in demselben Maasse ab, als die Lactose durch die Gährung zerlegt wird (Pasteur, Compt. rend. 42, 347). Nach Dubrunfaut (Compt. rend. 42, 229) verwandelt die verdünnte Schwefelsäure den Milchzucker theilweise in gährungsfähigen Zucker; das Maximum dieses Zuckers ist gebildet, wenn das Maximum des Rotationsvermögens ($^{13}/_{10}$) erreicht

ist, man erhält dann 0,37 Alkohol vom Gewichte des Milchzuckers und es bleibt eine rechtsdrehende Substanz in Lösung, welche kein Milchzucker ist und nicht in Gährung gebracht werden kann; erhitzt man noch länger mit der Schwefelsäure, so tritt Zersetzung des gährungsfähigen Zuckers ein, ohne dass zugleich das Rotationsvermögen sich ändert.

§. 286. Traubenzucker, $\text{Є}_6\text{H}_{12}\Theta_6 + \text{H}_2\Theta$ und $\text{Є}_6\text{H}_{12}\Theta_6$. — Der im Honig vorkommende krystallisirbare Zucker wurde 1792 von Lowitz für verschieden von dem Rohrzucker erklärt; 1802 unterschied Proust den Zucker im Moste von dem Rohrzucker und später wurde derselbe in kleinen warzigen Krystallen anschiessende Traubenzucker in vielen Früchten — Feigen, Pflaumen — und dem diabetischen Harne nachgewiesen und künstlich durch Kochen der Stärke (Kirchhoff 1811) und Cellulose (Braconnot 1819) mit verdünnter Schwefelsäure dargestellt. Auch aus mehreren Substanzen des Thierreichs — Glycogen, Tunicin, Chitin — ist bei gleicher Behandlung ein Zucker erhalten, der aller Wahrscheinlichkeit nach Traubenzucker ist. Dass der aus den Glucosiden abscheidbare Zucker in den meisten Fällen Traubenzucker ist, kann man mit ziemlicher Gewissheit annehmen, bewiesen ist dieses für den Salicinzucker und Amygdalinzucker.

Kleinere Mengen Traubenzucker können leicht aus Honig dargestellt werden, den man mit kaltem Weingeist vom beigemengten, nicht krystallisirenden Fruchtzucker befreit, dann abpresst und aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. — Oder es wird diabetischer Harn verdunstet, zur Krystallisation hingestellt und die abgeschiedene körnige Krystallmasse nach dem Waschen mit kaltem Alkohol durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt. — Fabrikmässig stellt man den Traubenzucker durch mehrstündiges Kochen der Stärke mit verdünnter Schwefelsäure (auf 100 Th. Wasser 1 bis 2 Th. Schwefelsäure), Neutralisation der Flüssigkeit mit Kreide und Verdunsten der klar abgezogenen Flüssigkeit dar; aus dem Syrup scheidet sich nach einiger Zeit körniger Traubenzucker ab. — Man lässt auch Stärke mit einem Malzauszug bei 70° bis 75° digeriren, bis nach einigen Stunden der Kleister dünnflüssig geworden ist. Der mit Malzauszug aus Stärke gewonnene Traubenzucker soll in einigen Eigenschaften von dem gewöhnlichen abweichen (s. unten Malzzucker).

Der Traubenzucker krystallisirt aus einer Lösung in Wasser oder verdünntem Weingeist langsam in blumenkohlartigen, warzigen Krystallen mit Krystallwasser; aus einer Lösung in heissem absolutem Weingeist beim Erkalten in nadelförmigen Krystallen ohne Krystallwasser.

$\text{Є}_6\text{H}_{12}\Theta_6$ (Schmidt, Inauguraldiss.). Weisse, nadelförmige Krystalle, die an der Luft kein Wasser anziehen, bei 146° schmelzen und nachher aus der Luft Wasser aufnehmen (wobei wahrscheinlich $\text{Є}_6\text{H}_{12}\Theta_6 + \text{H}_2\Theta$ gebildet wird), bei andauerndem Schmelzen bei einer 150° nicht übersteigenden Temperatur eine bräunliche, nach dem Erkalten hygroskopische Masse bilden. Seine spec. Drehkraft ist unmittelbar nach der Lösung, auch wenn er vorher auf 110° erhitzt war, $[\alpha] = + 104°$, nach vierundzwanzigstündigem Stehen der Lösung oder wenn er vorher

auf 146° erhitzt wurde $[\alpha] = 57°,6$. Die Lösung des wasserfreien Traubenzuckers in kaltem Wasser liefert nach dem Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum wieder wasserfreien Traubenzucker, nach dem Verdunsten in der Wärme aber Krystalle des wasserhaltigen Zuckers.

$C_6H_{12}O_6 + H_2O$. Selten erhält man gut ausgebildete Krystalle dieses Zuckers. Sie verlieren im Vacuum über Schwefelsäure das Krystallwasser nicht, können es ohne zu schmelzen in einem trockenen Luftstrome beim Erhitzen, anfangs auf 55° bis 60°, zuletzt auf 80° vollständig verlieren, schmelzen dann nicht mehr bei 100° (wahrscheinlich erst bei 146°) und ziehen aus der Luft keine Feuchtigkeit an. Bei raschem Erhitzen tritt bei 86° Schmelzung ein, und nach dem Verlust des Krystallwassers bleibt eine Masse, die an der Luft zum Syrup zerfliesst und allmälig Krystalle $C_6H_{12}O_6 + H_2O$ absetzt. Der durch Erhitzen (auf 100°?) getrocknete Traubenzucker bedarf bei 17° zur Lösung:

50,2	Weingeist von	0,837
9,7	„ „	0,880
4,6	„ „	0,910
1,7	„ „	0,950
1,2	Wasser;	

beim Sieden bedarf 1 Th. entwässerter Traubenzucker zur Lösung:

4,6	Weingeist von	0,837
0,73	„ „	0,880

(Anthon, Centralbl. 1860, 292.)

Der Traubenzucker $C_6H_{12}O_6 + H_2O$ besitzt unmittelbar nach seiner Lösung die spec. Drehkraft $[\alpha] = +104°$ (für $C_6H_{12}O_6$ berechnet); die Lösung in Holzgeist bewahrt einige Zeit dieses Rotationsvermögen, die in Wasser verändert sich aber, namentlich rasch beim Erhitzen und wird $[\alpha] = +57°$. Durch Veränderung der Temperatur der Lösung wird das Rotationsvermögen nicht wesentlich geändert (Dubrunfaut, Ann. de Chim. et de Phys. [3.] 18, 99). Der ohne Schmelzung zwischen 60° und 80° entwässerte Traubenzucker zeigt genau dasselbe Verhalten gegen polarisirtes Licht, der unter Schmelzung bei 100° getrocknete Traubenzucker besitzt dagegen unmittelbar nach seiner Lösung die spec. Drehkraft $[\alpha] = +57°$ (Béchamp, Compt. rend. 42, 640 und 896). (Drehkraft des Malzzuckers s. unten.)

Der Traubenzucker verwandelt sich beim Erhitzen über 140° in Caramel, der dem aus Rohrzucker dargestellten Caramel sehr ähnliche Verbindungen enthält; bei trockener Destillation liefert er dieselben Producte wie der Rohrzucker.

Beim anhaltenden Kochen mit Salzsäure verwandelt er sich in braune Humussubstanzen.

Der Traubenzucker verbindet sich mit den Basen, aber weniger leicht, als der Rohrzucker; beim Erwärmen mit Kalilauge auf 60° bis 70° färbt er sich braun unter Verbreitung des Geruchs nach brennendem Zucker. Mit Bleisuperoxyd und Wasser gekocht entstehen unter Kohlensäureentwickelung ameisensaures und kohlensaures Blei. Aus

einer kalischen Kupferlösung fällt er schon in der Kälte, aus Kupfervitriol, salpetersaurem Kupfer und Kupferchlorid erst bei anhaltendem Kochen, nach Zusatz von essigsaurem Natrium aber schon bei beginnendem Sieden, Kupferoxydul. Aus Silberlösung, Goldlösung, salpetersaurer Quecksilber(oxyd)lösung fällt er beim Kochen die Metalle, aus Sublimatlösung Calomel.

Traubenzuckerbaryt, $C_6H_{11}BaO_6$. Eine weingeistige Traubenzuckerlösung wird mit einer unzureichenden Menge Barythydrat, ebenfalls in verdünntem Weingeist gelöst, gefällt, der Niederschlag mit starkem Weingeist gewaschen und im Vacuum getrocknet. Fast weisses, voluminöses Pulver. (Stein, Ann. 30, 83. Mayer, Ann. 83, 141.)

Traubenzuckerkalk wird als leicht veränderliche Verbindung durch Weingeist aus einer Lösung des Kalkhydrats in Traubenzuckerlösung gefällt; die Lösung verliert beim Stehen die alkalische Reaction und verwandelt sich in glucinsaures Calcium. (Stein, l. c.)

Traubenzuckerblei, $C_6H_{11}PbO_6, Pb_2O$. Traubenzuckerlösung wird mit einer ammoniakalischen Bleizuckerlösung gefällt und der Niederschlag nach dem Auswaschen bei gewöhnlicher Temperatur und vor Kohlensäure geschützt getrocknet; er erleidet dann bei 150° keine Zersetzung. Erwärmt man den Niederschlag mit der Flüssigkeit, so färbt er sich roth. (Peligot, Ann. 30, 74. Stein, ibid. 84.)

Traubenzucker-Chlornatrium. Beim langsamen Verdunsten einer mit Kochsalz gesättigten Traubenzuckerlösung (diabetischer Harn mit Kochsalz gesättigt) setzen sich Krystalle von der Zusammensetzung $2(C_6H_{12}O_6, NaCl) + H_2O$ ab, die zwischen 130° bis 140° das Krystallwasser verlieren; in geringer Menge treten zugleich kleinere Krystalle auf, deren Kochsalzgehalt sich der Formel $C_6H_{12}O_6, 2NaCl$ nähert, die aber immer noch etwas Wasser enthalten. (Städeler, Centralbl. 1854, 929.) Wird eine Lösung, die 1 Mol. Kochsalz und 2 Mol. Traubenzucker enthält, langsam verdunstet, so gewinnt man rhombische Krystalle von der Zusammensetzung $2C_6H_{12}O_6, NaCl + H_2O$, die bei 100° das Krystallwasser verlieren und sich bei 160° vollständig zersetzen. (Calloud, Péligot, Erdmann und Lehmann.)

Die Verbindungen des Traubenzuckers mit Säuren, Saccharide, sind von Berthelot (Chim. org. fondée sur la synthèse T. II, 271) untersucht und von ihm ist in denselben eine noch nicht isolirte, dem Mannitan entsprechende Verbindung $C_6H_{10}O_5$, Glucosan, angenommen. Sie besitzen grosse Aehnlichkeit mit den correspondirenden Verbindungen des Mannits und Glycerins. Die Saccharide der festen Fettsäuren sind unlöslich im Wasser, die der flüchtigen (Essigsäure) löslich und diese besitzen einen sehr bitteren Geschmack; sie sind optisch wirksam und nicht ohne Zersetzung flüchtig (was bei mehreren Glyceriden der Fall ist). Sie bilden sich bei anhaltendem Erhitzen der Säuren mit den Zuckern auf 100° bis 120°, höhere Temperatur ist zu vermeiden, weil Säuren die Zucker in höherer Temperatur zerstören (nur bei Anwendung der Trehalose kann auf 180° erhitzt werden). Sie werden bei anhaltendem Kochen mit verdünnter Säure in die Säure, welche zu ihrer Darstellung angewandt wurde, und gährungsfähigen Zucker (Traubenzucker) und von einer Mischung von Salpetersäure und Weingeist schon in der Kälte langsam in einen Aether jener Säuren und gährungsfähigen Zucker zerlegt. — Da Rohrzucker und Trehalose von Säuren in Traubenzucker verwandelt werden, so wird man aus jenen die-

selben Verbindungen erhalten, wie aus diesem; die mit Milchzucker dargestellten Saccharide unterscheiden sich von ihnen dadurch, dass sie bei Behandlung mit Salpetersäure Schleimsäure liefern.

Saccharo-Schwefelsäure (Péligot, Ann. 30, 79). — Im Wasserbade getrockneter Traubenzucker wird in kleinen Portionen mit $1^1/_2$ Th. concentrirter Schwefelsäure vermischt und nach dem Zusatz von Wasser mit kohlensaurem Barium neutralisirt. Das Filtrat giebt mit basisch essigsaurem Blei einen Niederschlag, der nach dem Trocknen im Vacuum, zuletzt bei 170° $C_{24}H_{40}Pb_8SO_{27}$ zusammengesetzt ist. Nach der Zersetzung des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff erhält man die Säure in Lösung, welche sauersüss schmeckt, Bariumsalze nicht fällt, sich aber beim Verdunsten im Vacuum und bei 100° zersetzt. Die Bildung der Säure erfolgt nach der Gleichung:

$$4C_6H_{12}O_6 + SH_2O_4 = C_{24}H_{48}SO_{27} + H_2O.$$

Essigsäure-Saccharid, $C_{18}H_{22}O_{11}$ $\left(\begin{matrix} \overset{''''}{C_6H_4} \\ (C_2H_3O)_6 \end{matrix}\Big\} O_5 ?\right)$. — Eisessig wird 50 Stunden mit Traubenzucker oder Rohrzucker auf 100° erhitzt und das Product wie das Acetin (§. 224) gereinigt. — Schwach gelbliches neutrales Oel, von schwachem, eigenthümlichem Geruch, löslich in Wasser, Weingeist und Aether, beim Erhitzen sich färbend, den Geruch nach Caramel verbreitend und mit Flamme brennend; es reducirt kalische Kupferlösung.

Buttersäure-Saccharid, $C_{14}H_{22}O_7$ $\left(\begin{matrix} \overset{''''}{C_6H_4} \\ (C_4H_7O)_2H_4 \end{matrix}\Big\} O_5 ?\right)$. — Es wird wie das vorige Saccharid dargestellt und von allen Sacchariden am leichtesten erhalten. Neutrales dickflüssiges Oel, löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser, schwach aromatisch riechend.

Stearinsäure-Saccharid, $C_{42}H_{78}O_7$ $\left(\begin{matrix} \overset{''''}{C_6H_4} \\ (C_{18}H_{35}O)_2H_4 \end{matrix}\Big\} O_5 ?\right)$. — Vgl. die Mannitanverbindung. — Feste, dem Stearin gleichende Verbindung, die unter dem Mikroskop körnig erscheint, sich in Alkohol und Aether, aber nicht in Wasser löst.

Saccharo-Biweinsäure, $C_{14}H_{18}O_{15}$ $\left[\begin{matrix} \left.\begin{matrix} H_4 \\ \overset{''''}{C_6H_4} \end{matrix}\right\} O_5 \\ \left.\begin{matrix} (C_4\overset{''}{H_4}O_4)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2 \end{matrix} ?\right]$. — Rohrzucker wird mit Weinsäure 15 bis 20 Stunden auf 120° erhitzt und das Calciumsalz, wie beim Mannit (S. 572) beschrieben ist, dargestellt. Dasselbe ist nach dem Trocknen bei 110° $C_{14}H_{16}Ca_2O_{15} + H_2O$ zusammengesetzt.

Saccharo-Tetraweinsäure, $C_{22}H_{26}O_{25}$ $\left[\begin{matrix} \left.\begin{matrix} H_2 \\ \overset{''''}{C_6H_4} \end{matrix}\right\} O_5 \\ \left.\begin{matrix} (C_4\overset{''}{H_4}O_4)_4 \\ H_4 \end{matrix}\right\} O_4 \end{matrix} ?\right]$. — Sie wird aus Traubenzucker und Weinsäure dargestellt und liefert ein Calciumsalz, das bei 110° getrocknet $C_{22}H_{22}Ca_4O_{25} + 2H_2O$, ein Magnesiumsalz, das bei derselben Temperatur getrocknet $C_{22}H_{22}Mg_4O_{25} + 4Mg_2O + 5H_2O$ zusammengesetzt ist.

Aethyl-Saccharid, $C_{10}H_{18}O_5$ $\left(\begin{matrix} \overset{''''}{C_6H_4} \\ (C_2H_5)_2H_4 \end{matrix}\Big\} O_5 ?\right)$. — Rohrzucker wird mehrere Stunden mit Bromäthyl und Kali auf 100° erhitzt, der Inhalt des Rohrs mit Aether extrahirt, der ätherische Auszug verdunstet und der Rückstand im Vacuum getrocknet. — Angenehm riechendes, ziemlich gefärbtes Oel, das sich kaum in Wasser löst und in höherer Temperatur zersetzt.

Malzzucker. — Aus Stärkekleister soll bei Einwirkung der Diastase ein von dem Traubenzucker in einigen Eigenschaften abweichender Zucker entstehen; er soll etwas schwerer löslich in Weingeist sein, als jener, die spec. Drehkraft $[\alpha] = + 159^{0},6$ besitzen und bei Behandlung mit Säuren in gewöhnlichen Traubenzucker übergehen. Wahrscheinlich hat man ein Gemenge von 1 Traubenzucker und 2 Dextrin unter Händen gehabt, welches sich aus Stärkekleister (s. Stärke) und Diastase bildet, denn es ist nicht angegeben, dass die Ablenkung an der aus den Krystallen dargestellten Lösung beobachtet ist.

Der aus mehreren thierischen Producten bei Behandlung mit Säuren sich bildende Zucker scheint Traubenzucker zu sein: die wie Cellulose zusammengesetzte Substanz, welche einen Bestandtheil niederer Thiere ausmacht (Tunicin), wird bei mehrwöchentlichem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure nicht, wohl aber beim Zertheilen derselben in kalter concentrirter Schwefelsäure, Eintropfen der Lösung in das hundertfache Gewicht kochendes Wasser und einstündigem Kochen in Zucker übergeführt. (Berthelot, Ann. de Chim. et de Phys. 1859, 56, 149.) Nach demselben Chemiker liefert Chitin bei gleicher Behandlung, nach Städeler (Ann. 111, 21) schon nach zwölfstündigem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. Säure und 4 Vol. Wasser) Zucker. — Die hyalinen Knorpel — Rippenknorpel, Luftröhrenknorpel — liefern beim Kochen mit concentrirter Salzsäure Zucker. (Boedeker, Ann. 117, 111.)

Glycogen, $C_6H_{10}O_5$. — Dieser Stoff wurde zuerst von Bérnard (Jahresber. 1857, 552; vgl. auch Kekulé, Jahresber. 1858, 570) aus der Leber isolirt. Eine frische, noch warm zerschnittene Leber wird in kochendes Wasser gebracht, nach einstündigem Kochen ausgepresst und der Auszug nach dem Erkalten mit Eisessig vermischt; der Niederschlag wird durch halbstündiges Kochen mit Kalilauge von stickstoffhaltigen Substanzen und durch wiederholtes Lösen in starker Essigsäure und Fällen mit Alkohol von den Aschenbestandtheilen befreit. — Das Glycogen ist weiss, stärkemehlartig, geruch- und geschmacklos, liefert mit Wasser eine opalisirende Lösung, ist unlöslich in Alkohol, wird durch Indigo dunkelviolett oder hell braunroth gefärbt und aus der wässrigen Lösung durch basisch essigsaures Blei und Thierkohle gefällt. Es reducirt nicht die kalische Kupferlösung, wird auch nicht durch Hefe in Gährung versetzt, wird aber durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren, durch Diastase, Speichel u. s. w. in Traubenzucker verwandelt.

§. 287. Fruchtzucker, $C_6H_{12}O_6$. — Dieser noch wenig untersuchte Zucker findet sich im Honig, in den sauren Fruchtsäften und entsteht aus dem Rohrzucker (zugleich mit Traubenzucker) bei der Behandlung mit verdünnten Säuren oder Hefe (vergl. modificirten Rohrzucker). Endlich soll der Inulinzucker Fruchtzucker sein. — Der Saft von Stachelbeeren, Kirschen u. s. w. wird mit Kreide neutralisirt, filtrirt, das Filtrat mit Eiweiss gekocht und die geklärte Flüssigkeit im Wasserbade verdunstet. — Nach dem Trocknen bei 100^{0} ist der Fruchtzucker eine glasige, dem Gummi gleichende, zerfliessliche Masse, die sich leicht in gewöhnlichem Weingeist, nicht in absolutem Alkohol und Aether löst. — Seine Lösung lenkt die Polarisationsebene nach links, $[\alpha] = -106^{0}$ bei 14^{0}; in höherer Temperatur ist das Rotationsvermögen bedeutend geringer.

Er wird durch Hefe direct in Gährung versetzt und verhält sich gegen Kupferlösung wie Traubenzucker.

Vielleicht hat man unter dem Namen Fruchtzucker mehrere isomerische Zuckerarten zusammengefasst.

§. 288. Sorbin, $C_6H_{12}O_6$. — Es wurde 1852 von Pelouze (Ann. 83, 47) im Vogelbeerensafte gefunden. — Der ausgepresste Saft von Vogelbeeren, die Ende September gesammelt waren, wurde 13 bis 14 Monate in Steingutschüsseln sich selbst überlassen, die klare Flüssigkeit von den Vegetationen und Niederschlägen abgegossen und zur Syrupsconsistenz verdunstet, worauf sich braune Krystalle des Sorbins abschieden, die nach zweimaligem Umkrystallisiren unter Zusatz von Thierkohle rein waren.

Das Sorbin bildet süssschmeckende, farblose, durchsichtige, harte rhombische Oktaeder, von 1,654 spec. Gew. bei 15°, die in der Hälfte ihres Gewichts Wasser, wenig in kochendem, kaum in kaltem Alkohol löslich sind, beim Erhitzen schmelzen, auf brennende Kohle geworfen den Geruch nach gebranntem Zucker verbreiten und bei anhaltendem Erhitzen auf 150° bis 180° in Sorbinsäure übergehen. Die Lösung lenkt die Polarisationsebene nach links $[\alpha] = -46^{\circ},9$ und ändert ihr Rotationsvermögen beim Erwärmen oder Stehen der Lösung nicht, lässt sich durch Bierhefe nicht in Gährung bringen, auch nicht nach dem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (wobei das Sorbin unverändert bleibt), liefert aber, nach Berthelot, mit Kreide und Käse längere Zeit bei 40° stehen gelassen etwas Weingeist, viel Milchsäure und auch Buttersäure. — Von Salpetersäure wird das Sorbin in Oxalsäure verwandelt, beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure wird es verkohlt, Alkalien färben selbst die verdünnten Lösungen gelb und verbreiten den Geruch nach Caramel, Baryt und Kalk, lösen sich ziemlich reichlich und die Lösung färbt sich in der Wärme gelb und giebt einen flockigen Niederschlag. Bleioxyd wird von heisser Sorbinlösung mit gelber Farbe aufgenommen. Basisch essigsaures Blei bringt erst nach Zusatz von Ammoniak einen Niederschlag hervor; Kupferoxydhydrat löst sich mit blauer Farbe und die Lösung scheidet allmälig Kupferoxydul ab und aus einer kalischen Kupferlösung wird schon in der Kälte Kupferoxydul gefällt.

Das Sorbin bildet beim Erhitzen mit Weinsäure eine eigenthümliche Säure (Berthelot).

Die Sorbinsäure, welche beim Erhitzen des Sorbins auf 150° bis 180° entsteht, wird durch Lösen des dunkelrothen Rückstandes in Alkalien und Fällen mit einer Säure als dunkelrothe, amorphe Masse gewonnen, die in Wasser, Alkohol und schwachen Säuren unlöslich, in Alkalien mit Sepiafarbe löslich ist; die Salze der alkalischen Erden und Metalle bringen in den alkalischen Lösungen der Sorbinsäure gefärbte Niederschläge hervor.

§. 289. Quercitrinzucker, $C_{12}H_{24}O_{12} + 3H_2O$. — Er wurde von Rigaud (Ann. 90, 295) durch Kochen des Quercitrins mit verdünnter Schwefelsäure, Abfiltriren des abgeschiedenen Quercitrins, Neutralisation des Filtrats mit kohlensaurem Barium, Verdunstung desselben im Wasserbade, Entfärbung des wieder aufgelösten Rückstandes mit Thierkohle und nochmalige Abdampfung der Lösung im Wasserbade als hellgelber Syrup erhalten, der beim Stehen über Schwefelsäure zu einer krystallisirten Masse erstarrte.

Er schmeckt süsser als Traubenzucker, entwickelt beim Abdampfen seiner Lösung den Geruch nach gebranntem Zucker, reducirt so viel Kupferoxydul aus der kalischen Kupferlösung wie Traubenzucker (beide $\text{Є}_6 H_{12} \Theta_6$ genommen) und wirkt nicht auf polarisirtes Licht.

§. 290. Mannit, $\text{Є}_6 H_{14} \Theta_6$. — Er wurde 1806 von Proust entdeckt und seine Zusammensetzung 1834 von Liebig (Ann. 9, 25) festgestellt; später wurde er vorzüglich von Favre (Ann. de Chim. et de Phys. [3.] 11, 72), Knop und Schnedermann (Ann. 49, 243) und zuletzt von Berthelot (Ann. de Chim. et de Phys. 1856, 47, 297) untersucht. — Man kann den Mannit als einen sechssäurigen Alkohol betrachten und seine rationelle Formel $\left.\begin{matrix}\overset{VI}{\text{Є}_6 H_8} \\ H_6\end{matrix}\right\}\Theta_6$ schreiben. Bei vielen Metamorphosen verliert er ein Molecül Wasser und verwandelt sich in Mannitan, $\text{Є}_6 H_{12} \Theta_5$, welches sich wie ein viersäuriger Alkohol verhält: $\left.\begin{matrix}\overset{VI}{\text{Є}_6 H_8} \\ H_4\end{matrix}\right\}\Theta_5$. — Endlich ist einmal von Berthelot eine durch Abgabe von 2 Mol. Wasser entstehende Verbindung beobachtet: Mannid, $\text{Є}_6 H_{10} \Theta_4$.

Die Verbindungen, die aus Mannit und den Säuren unter Abgabe von Wasser entstehen, betrachtet Berthelot — der sie vorzugsweise untersuchte — nicht als Mannit-, sondern als Mannitanverbindungen, weil bei Zerlegung derselben mit Alkalien Mannitan abgeschieden wird und dieses sich auch wieder mit den Säuren zu den ursprünglichen Verbindungen vereinigt; (die Verbindungen, bei deren Bildung 6 Mol. Säure auf 1 Mol. Mannit einwirkten — der Hexastearinsäure-, Hexabenzoesäure-, Hexasalpetersäureäther und die Mannitweinsäure —, scheinen für die Existenz eigentlicher Mannitäther zu sprechen und sind auch im Folgenden als solche behandelt).

Mannit, $\left.\begin{matrix}\overset{VI}{\text{Є}_6 H_8} \\ H_6\end{matrix}\right\}\Theta_6$. — Er findet sich in sehr vielen Pflanzen. In dem ausgeschwitzten Safte einiger Fraxinusarten (der Manna) und Obstbäume, in der Sellerie, in Pilzen, Algen u. s. w. Aus Rohr- und Traubenzucker entsteht er bei der Gährung, besonders bei der sogenannten schleimigen Gährung und der Propionsäuregährung (Strecker, Ann. 92, 80).

Zur Darstellung aus der Manna wird diese in ihrem halben Gewicht Wasser gelöst, mit Eiweiss geklärt und siedendheiss durch einen wollenen Spitzbeutel colirt. Die beim Erkalten erstarrte Masse wird mit dem Spatel und den Händen zu einem gleichmässigen Brei verarbeitet, auf reiner Leinwand abtropfen gelassen, stark gepresst und aus der Mutterlauge durch Eindampfen u. s. w. noch mehr gewonnen. Der abgepresste Mannit wird mit Wasser zum dicken Brei angerührt, abtropfen gelassen, wieder gepresst, in 6 bis 7 Th. kochendem Wasser gelöst und die Lösung mit Thierkohle entfärbt, welche darauf beim Erkalten und Eindampfen schöne farblose Krystalle liefert (Ruspini, Ann. 65, 204). — Kleinere Mengen Mannit werden aus der Manna durch Ausziehen mit kochendem Weingeist und Umkrystallisiren rein erhalten. — Ausgegohrner Runkelrübensaft wird verdunstet, durch Zusatz von Weingeist von den gummigen Thei-

len befreit und die weingeistige Lösung zur Krystallisation verdunstet (Kirchner, Ann. 31, 337).

Der Mannit krystallisirt in sehr feinen, seideglänzenden, häufig sternförmig gruppirten Prismen, die schwach süss schmecken und deren Lösung optisch unwirksam ist. 100 Th. Wasser lösen bei 18°: 15,6, bei 23°: 18,5; 100 Th. Weingeist von 0,898 spec. Gew. lösen bei 15°: 1,2 und 100 Th. absoluter Alkohol bei 14°: 0,07 Th. Mannit; in Aether ist er unlöslich. Er schmilzt bei 160° bis 165° zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt; bei lang dauerndem Schmelzen sublimirt eine geringe Menge, bei 200° geräth er ins Kochen und liefert etwas Wasser und Mannitan, bleibt aber zum grössten Theil selbst bei 250° unverändert und zersetzt sich erst in höherer Temperatur unter Aufblähen und Hinterlassung von Kohle.

Der Mannit wird beim Kochen mit Kalilauge nicht verändert, entwickelt beim Schmelzen mit Kalihydrat Wasserstoff und bildet ameisensaures, essigsaures und propionsaures Kalium; bei der Destillation mit gebranntem Kalk scheint Aceton zu entstehen. Er verhindert die Fällung einer Kupferlösung durch Kali, aber beim Kochen scheidet sich kein Kupferoxydul aus, selbst dann nicht, wenn er vorher mit verdünnter Schwefelsäure gekocht wurde. Aus Gold- und Silberlösung fällt er in der Wärme die Metalle. — Mannit wird von kochender Salpetersäure zuerst in Zuckersäure, dann in Oxalsäure verwandelt; rauchende Salpetersäure oder eine Mischung derselben mit Schwefelsäure bilden Salpetersäure-Mannitäther. Mit concentrirter Schwefelsäure entstehen Mannitschwefelsäuren. Mit rauchender Salzsäure mehrere Tage gekocht wird Mannitan gebildet, mit derselben Säure in verschlossenen Gefässen auf 100° erhitzt entsteht Mannitanbichlorür.

Der Mannit scheidet beim Erwärmen mit Jodphosphor Kohle in reichlicher Menge ab, liefert Spuren eines brennbaren Gases und ein Oel in geringer Menge, das keinen constanten Siedepunkt besitzt, sich bei der Destillation unter Abscheidung von Jod zersetzt und ausser anderen Producten Jodmethylen enthält (Butlerow, Centralbl. 1857, 393. Ann. 111, 247).

Mehrere Wochen mit Wasser, Kreide, Käse und anderen Proteinstoffen einer Temperatur von 40° ausgesetzt, liefert der Mannit Alkohol (13 bis 33 Proc.), Kohlensäure, Wasserstoff, Milchsäure, Buttersäure und Essigsäure; die Bildung von Zucker, Glycerin, Fetten und Hefe konnte nicht beobachtet werden (Berthelot, Ann. de Chim. et de Phys. 1857, 50, 334).

Ueberlässt man eine Mannitlösung mit zerschnittenem Gewebe der Testikel von Menschen oder Thieren mehrere Wochen oder Monate sich selbst, bis sie alkalische Kupferlösung reducirt, nimmt dann das Gewebe heraus und bringt es nach dem Auswaschen wiederum in eine Mannitlösung, so bildet sich immer eine gewisse Menge Zucker. Der letztere gleicht dem Fruchtzucker: er krystallisirt nicht, löst sich leicht in Wasser und wässrigem Weingeist, bräunt sich unter Einfluss der Alkalien, reducirt die kalische Kupferlösung, geräth mit Hefe unmittel-

bar in weinige Gährung und lenkt das polarisirte Licht nach links ab (Berthelot, Ann. de Chim. et de Phys. 1857, 50, 369).

Eine concentrirte Mannitlösung löst den Kalk reichlich auf, beim Kochen der Lösung entsteht ein Niederschlag.

Verbindungen des Mannits mit Kalk, Baryt und Strontian sind von Ubaldini (Ann. de Chim. et de Phys. 1859, 57, 213) dargestellt: In einer verschlossenen Flasche lässt man unter häufigem Umschütteln 200 Gr. Mannit, 66 Gr. Kalkhydrat und 660 Gr. Wasser zwei Tage stehen und fällt die Lösung mit dem drei- bis vierfachen Volum Weingeist; man löst den flockigen Niederschlag in Wasser, fällt wieder mit Weingeist, wiederholt diese Operation noch einmal und trocknet den Niederschlag zuerst im Vacuum, dann in einem Strom trockner und kohlensäurefreier Luft bei 120°. — Die so dargestellte Verbindung — $C_6H_{14}O_6, Ca_2O$ — löst sich leicht in Wasser, scheidet sich aus der concentrirten Lösung beim Erwärmen auf 85° bis 90° vollständig aus und trübt sich beim Aufbewahren im verschlossenen Gefäss bei gewöhnlicher Temperatur. Die durch Erwärmen coagulirte Lösung wird beim Abkühlen schon bei 50° wieder vollkommen flüssig. Der durch Weingeist entstandene nur über Schwefelsäure in der Kälte getrocknete Niederschlag enthält noch $2H_2O$. — Wird die auf angegebene Art dargestellte Mannitkalklösung neben Schwefelsäure verdunstet, so fällt erst Mannit mit wenig Kalk, dann eine weisse krystallinische Verbindung, $2C_6H_{14}O_6, Ca_2O$ (bei 120° getrocknet). — Die auf ähnliche Weise mit Baryt dargestellte und mit Weingeist gefällte Verbindung $C_6H_{14}O_6, 2Ba_2O + 5H_2O$ ist eine durchsichtige, dickflüssige Masse, die sich über 100° aufbläht, fest wird und bei 160° das Krystallwasser verliert; die Lösung coagulirt beim Erhitzen über 60°. — Die Strontianverbindung, $2C_6H_{14}O_6, Sr_2O + 8H_2O$ (bei 100° getrocknet), verliert bei 160° das Krystallwasser und gleicht der Barytverbindung.

Die Bleiverbindung, $C_6H_{10}Pb_4O_6$, scheidet sich in kleinen Blättchen auf Zusatz von Mannitlösung zu einer im Ueberschuss gehaltenen heissen ammoniakalischen Bleizuckerlösung ab und wird beim Waschen mit Wasser zersetzt.

Mannitan, $\left.\begin{matrix}\overset{VI}{C_6H_8}\\ H_4\end{matrix}\right\}O_5$ (Berthelot, Ann. de Chim. et de Phys. 1856, 47, 297). — Zur Darstellung desselben können verschiedene Methoden benutzt werden: Stearinsäure-Mannitanäther wird mit Wasser einige Stunden auf 240° erhitzt, die wässrige Flüssigkeit im Wasserbade zur Trockne gebracht und dem Rückstande mit absolutem Weingeist das Mannitan entzogen. — Essigsäure-Mannitanäther wird mit Barytwasser auf 100° bis zur vollständigen Verseifung erhitzt, der überschüssige Baryt mit Schwefelsäure entfernt, die filtrirte Flüssigkeit im Wasserbade verdunstet und aus dem Rückstande durch mehrmaliges Ausziehen mit absolutem Weingeist und Verdunsten des Auszugs das Mannitan gewonnen. — Die Lösung des Benzoesäure-Mannitanäthers in absolutem Weingeist wird nach dem Vermischen mit etwas rauchender Salzsäure 8 bis 10 Tage stehen gelassen, dann mit Wasser verdünnt, das Filtrat im Wasserbade verdunstet, mit Aether der Rückstand gewaschen, das darin Unlösliche mit feuchtem Silberoxyd behandelt, filtrirt und dem zur Trockne gebrachten Filtrat mit absolutem Alkohol das Mannitan entzogen. — Mannit wird einige Minuten in einer Porzellanschale auf 200° erhitzt, darauf in Wasser gelöst und der grösste Theil des noch unveränderten Mannits durch Krystallisation entfernt; die letzten Mutterlaugen werden im Wasserbade zur Trockne gebracht, mit absolutem Alkohol ausgezogen und die verdunsteten und einige Stunden bei 100° mit Bleioxyd digerirten Auszüge nochmals mit absolutem Alkohol behandelt; diese Auszüge werden nach dem Vermischen mit Wasser mit Schwefelwasserstoff von etwas Blei befreit, wieder im Wasserbade verdunstet und ihnen endlich das Mannitan mit absolutem Alkohol entzogen. — Im langhalsigen Kolben kocht man eine Lösung des Mannits in rauchender Salzsäure 60 Stunden, verdampft im Wasserbade, digerirt mit Bleioxyd, löst in Alkohol, fällt mit Schwefelwasserstoff und löst den beim Verdampfen gewonnenen Rückstand in absolutem Alkohol; aus dieser

Lösung scheidet sich noch Mannit ab, nach dessen Entfernung die Lösung verdunstet, der Rückstand mit Aether gewaschen und nochmals in absolutem Alkohol gelöst wird. — Die Lösung des Mannits in Weingeist und Salzsäure wird 60 Stunden auf 100° erhitzt, nach dem Oeffnen der Röhren die wässrige Schicht im Wasserbade verdunstet und der Rückstand wie vorhin beschrieben gereinigt.

Das Mannitan ist eine syrupartige, schwach süss schmeckende, neutrale Substanz, die in der Regel etwas gefärbt ist; es ist leicht löslich in Wasser und absolutem Alkohol, unlöslich in Aether, scheint sich schon bei 140° etwas zu verflüchtigen, verbreitet beim Erhitzen an der Luft den Geruch nach Caramel und verbrennt mit Hinterlassung von etwas Kohle. An feuchter Luft zerfliesst das Mannitan und verwandelt sich sehr allmälig in Mannit; schneller erfolgt diese Umwandlung beim Kochen der wässrigen Lösung mit Bleioxyd oder Barythydrat, oder wenn die Lösung in einer Mischung von Weingeist und Salzsäure sich selbst überlassen bleibt. — Mit concentrirter Schwefelsäure auf 100° erhitzt bildet das Mannitan eine sehr beständige sogenannte gepaarte Schwefelsäure, deren Bariumsalz löslich in Wasser ist. Mit Stearinsäure oder Benzoesäure auf 250° erhitzt entstehen dieselben zusammengesetzten Aether, wie aus dem Mannit.

Mannid, $\text{Є}_6 H_{10} \Theta_4 \left(\left. \begin{matrix} \overset{\text{VI}}{\text{Є}_6 H_8} \\ H_2 \end{matrix} \right\} \Theta_4 \right)$, ist einmal von Berthelot beim Erhitzen des Mannits mit Buttersäure auf 200° bis 250° in zugeschmolzenen Röhren erhalten. Nach dem Abgiessen der Buttersäure enthaltenden Schicht blieben Krystalle von Mannit in den Röhren, die mit einer flüssigen Substanz imprägnirt waren; diese wurden in Wasser gelöst, zur Trockne gebracht, der Rückstand mit absolutem Alkohol behandelt, die Lösung verdunstet, mit Aether gewaschen, nochmals in absolutem Alkohol gelöst u. s. w. — Das Mannid ist ein kaum süssschmeckender Syrup, der in Wasser und absolutem Alkohol leicht löslich ist, an feuchter Luft zerfliesst und sich allmälig wieder in Mannit verwandelt. Beim Erhitzen mit Benzoesäure auf 200° scheint Benzoesäure-Mannitanäther zu entstehen; beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure auf 100° entsteht Mannitanbischwefelsäure.

Salpetersäure-Mannitäther (Nitromannit). — Eine von Svanberg und Staaf (Svanberg's Jahresber. 1849, 360) analysirte Verbindung scheint $\left. \begin{matrix} \text{Є}_6 H_8 \\ (N \Theta_2)_4 \end{matrix} \right\} \Theta_5$ zusammengesetzt gewesen zu sein, während aus Strecker's Untersuchungen (Ann. 73, 59) sich die Formel $\left. \begin{matrix} \text{Є}_6 H_8 \\ (N \Theta_2)_6 \end{matrix} \right\} \Theta_6$ ergiebt. — Der Salpetersäure-Mannitäther wurde 1847 von Flores Domonte und Menard entdeckt, ferner von Sobrero (Ann. 64, 397), Strecker (l. c.), A. und W. Knop u. e. A. untersucht.

In einer Reibschale wird 1 Th. feingepulverter Mannit mit wenig Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. bis zur Lösung gerieben und dann nach und nach $4^1/_2$ Th. Salpetersäure und $10^1/_2$ Th. concentrirter Schwefelsäure zugesetzt; die breiartig gewordene Masse wird mit mehreren Volumen Wasser vermischt, der Salpetersäure-Mannitäther abfiltrirt, abgepresst und aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. — Feine verfilzte, seidenartig glänzende Nadeln, nicht in Wasser, schwer in kaltem Weingeist, leicht in kochendem Weingeist und Aether löslich; sie schmelzen beim vorsichtigen Erhitzen, erstarren beim Erkalten wieder krystallinisch, zersetzen sich beim schnellen Erhitzen mit schwacher Explosion, verpuffen nicht beim Zerreiben im

Mörser, dagegen mit grosser Heftigkeit beim Daraufschlagen mit einem Hammer. — Der Salpetersäure-Mannitäther scheint sich bei langem Aufbewahren etwas zu zersetzen.

Er wird von verdünnter Schwefelsäure nicht verändert, löst sich leicht in der concentrirten Säure und diese Lösung entwickelt reichlich rothe Dämpfe, wenn man Kupferfeile und wenig Wasser hinzusetzt. Verdünnte Kalilauge ist ohne Einwirkung, concentrirte löst ihn in der Siedhitze mit brauner Farbe und alkoholische Kalilösung schon in der Kälte unter denselben Erscheinungen. — Schwefelammonium und essigsaures Eisen(oxydul) regeneriren aus dem Salpetersäure-Mannitäther Mannit.

Mannitschwefelsäure. — Favre (Ann. de Chim. et de Phys. [3.] 11, 71) erhielt beim Lösen des Mannits in concentrirter Schwefelsäure, Verdünnen mit Wasser, Neutralisation mit Kreide, Fällung des Filtrats mit essigsaurem Blei und Versetzen der wieder filtrirten Flüssigkeit mit dreibasisch essigsaurem Blei einen in Wasser unlöslichen, in verdünnten Säuren leicht löslichen Niederschlag von der Zusammensetzung $C_6H_{10}Pb_2S_2O_{11} + 3Pb_2O$; die mit Schwefelwasserstoff daraus abgeschiedene Säure lässt sich im Vacuum concentriren, wird aber beim Sieden der Lösung unter Freiwerden von Schwefelsäure zersetzt. — Berthelot (Ann. de Chim. et de Phys. [3.] 47, 336) vermischte die mit Kreide gesättigte Lösung des Mannits in Schwefelsäure mit Weingeist und fällte das Filtrat mit weingeistiger Bleizuckerlösung; der Niederschlag war $C_6H_{10}Pb_2S_2O_{11} + 5Pb_2O$ zusammengesetzt. — Knop und Schnedermann (Ann. 51, 132) lösten Mannit in Schwefelsäure, sättigten nach dem Verdünnen mit Wasser mit kohlensaurem Barium und erhielten bei vorsichtigem Verdunsten des Filtrats krystallinische Körner des Bariumsalzes, $C_6H_{11}Ba_3S_3O_{15}$, welches Weingeist aus der Lösung als krystallinisches Pulver fällte; die übrigen daraus durch wechselseitige Zersetzung dargestellten Salze zersetzten sich beim Verdunsten ihrer Lösung leicht unter Bildung schwefelsaurer Salze.

Mannitphosphorsäure bildet sich beim Erhitzen des Mannits mit syrupdicker Phosphorsäure auf 150°; die nach dem Verdünnen mit Wasser mit Kreide neutralisirte und filtrirte Flüssigkeit setzt auf Zusatz von Weingeist einen gelatinösen Niederschlag von mannitphosphorsaurem Calcium in geringer Menge ab. (Berthelot.)

Ein Ameisensäure-Mannitanäther, $\left(\left.\begin{matrix}C_6H_8\\(CH_3O)_2H_2\end{matrix}\right\}O_5?\right)$, wurde von Knop durch Erhitzen des Mannits mit krystallisirter Oxalsäure auf 110° — welche Temperatur man allmälig auf 95° fallen lässt und dabei mehrere Stunden erhält — unter Kohlensäure- und Ameisensäureentwickelung als syrupdicke Masse gewonnen; sie wird beim Erkalten fest, löst sich leicht in Alkohol, zerlegt sich aber bald in dieser Lösung in Mannit und Ameisensäure; beim Kochen mit Wasser und kohlensauren Salzen entsteht eine Lösung, die beim Abdampfen Mannit und ameisensaures Salz liefert. — Nach van Bemmelen (Kopp, Jahresber. 1858, 436) entsteht bei gelindem Erhitzen des Mannits mit Oxalsäure Mannitan-Oxalsäure, deren Calciumsalz in Wasser löslich ist, durch Alkohol aber gefällt wird; bei stärkerem Erhitzen entweicht Ameisensäure und im Rückstande bleiben Mannitan und Mannitan-Oxalsäure.

Biessigsäure-Mannitanäther, $\left.\begin{matrix}C_6H_8\\(C_2H_3O)_2H_2\end{matrix}\right\}O_5$. — Mannit und Eisessig werden in zugeschmolzenen Röhren 20 Stunden auf 200° bis 220° erhitzt. Der Inhalt der Röhren wird mit einer concentrirten Sodalösung neutralisirt, ein Stückchen Kali zugefügt und wiederholt mit Aether geschüttelt, der nach dem Abgiessen und Verdunsten im Vacuum den Biessigsäure-Mannitanäther hinterlässt. — Bitterschmeckende, neutrale, syrupartige Flüssigkeit, in der Kälte geruchlos, beim Erwärmen eigenthümlich riechend; sie löst sich in Wasser, Wein-

geist und Aether, nicht in Schwefelkohlenstoff, verflüchtigt sich beim Erhitzen auf dem Platinblech fast ohne Zersetzung, wird von Barytwasser bei 100° langsam in essigsaures Barium und Mannitan und von einer Mischung von rauchender Salzsäure und Weingeist in einigen Tagen bei gewöhnlicher Temperatur in Essigäther und Mannitan umgewandelt. (Berthelot.)

Bibuttersäure-Mannitanäther, $\left.\begin{matrix}C_6H_8\\(C_4H_7O)_2H_2\end{matrix}\right\}O_5$. — Buttersäure wird mit Mannit 10 Stunden auf 200° erhitzt, dann wie beim Essigsäure-Mannitanäther verfahren. Halbflüssiges Liquidum gemischt mit mikroskopischen Nadeln; in der Kälte geruchlos, beim Erwärmen schwach nach Butyrin riechend, unlöslich in Wasser, wenig löslich in Schwefelkohlenstoff, leicht löslich in Alkohol und Aether; auf dem Platinblech erhitzt verflüchtigt sich ein grosser Theil unzersetzt. Gegen Barytwasser und eine Mischung von Salzsäure und Weingeist verhält sich diese Verbindung wie der Biessigsäure-Mannitanäther. (Berthelot.)

Tetrabuttersäure-Mannitanäther, $\left.\begin{matrix}C_6H_8\\(C_4H_7O)_4\end{matrix}\right\}O_5$. — Die vorige Verbindung wird mit überschüssiger Buttersäure auf 200° bis 250° erhitzt, oder gleiche Theile Mannit, Schwefelsäure und Buttersäure 8 Tage bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. — Farblose, neutrale, bittere, ziemlich bewegliche Flüssigkeit, löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. (Berthelot.)

Bipalmitinsäure-Mannitanäther, $\left.\begin{matrix}C_6H_8\\(C_{16}H_{31}O)_2H_2\end{matrix}\right\}O_5$. — Palmitinsäure und Mannit erhitzt man 15 bis 20 Stunden auf 120°, schmilzt die abgehobene Fettschicht im Wasserbade, fügt etwas Aether und überschüssiges Kalkhydrat hinzu, erhitzt damit 10 Minuten im Wasserbade und zieht die Masse mit kochendem Aether aus; der ätherische Auszug wird verdunstet. — Weisse, dem Palmitin ähnliche feste Masse, die aus ätherischer Lösung bei freiwilliger Verdunstung in mikroskopischen Krystallen anschiesst, sich nicht in Wasser löst, beim Erhitzen auf dem Platinblech fast ohne Zersetzung verdampft und von Wasser bei 240° in Palmitinsäure und Mannitan zerlegt wird. (Berthelot.)

Tetrastearinsäure-Mannitanäther, $\left.\begin{matrix}C_6H_8\\(C_{18}H_{35}O)_4\end{matrix}\right\}O_5$. — Wird wie vorige Verbindung dargestellt und gleicht ihr sehr.

Hexastearinsäure-Mannitäther, $\left.\begin{matrix}C_6H_8\\(C_{18}H_{35}O)_6\end{matrix}\right\}O_6$. — Die vorige Verbindung wird mit überschüssiger Stearinsäure 20 bis 30 Stunden auf 220° bis 250° erhitzt und mit der Masse verfahren wie beim Bipalmitinsäure-Mannitanäther beschrieben ist. — Er gleicht dem Bistearinsäure-Mannitanäther. — Berthelot nimmt in dieser Verbindung H_2O weniger an und hält sie für eine Mannitanverbindung, die nach der Formel:

$$6\,C_{18}H_{36}O_2 + C_6H_{12}O_5 - 6\,H_2O = C_{114}H_{216}O_{11}$$

entsteht.

Oelsäure-Mannitanäther, $\left.\begin{matrix}C_6H_8\\(C_{18}H_{33}O)_2H_2\end{matrix}\right\}O_5$. — Diese Verbindung wird wie die Palmitinsäureverbindung bereitet, nur muss man, um das in Aether lösliche ölsaure Calcium zu entfernen, die ätherische Lösung einige Minuten im luftleeren Raum kochen, wobei das ölsaure Calcium fällt und abfiltrirt werden kann. — Wachsartige Substanz, die in der Wärme leicht erweicht und stärker erhitzt zu einem gelblichen Liquidum schmilzt; beim Verdunsten der ätherischen Lösung im Vacuum bleibt eine schwarze Masse. (Berthelot.)

Monobernsteinsäure-Mannitanäther (Succino-Mannitan):

$$\left.\begin{matrix}C_6H_8\\(C_4H_4O_2)H_2\end{matrix}\right\}O_5.$$

— Entsteht nach van Bemmelen (Kopp, Jahresber. 1858, 435) beim mehr-

stündigen Erhitzen gleicher Molecüle Bernsteinsäure und Mannit auf 170° und ist eine dunkelgraue, harte, geschmacklose, neutrale, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche Masse, die durch längeres Kochen mit Wasser und Bleioxyd zersetzt wird. — Wird das Gemenge von Bernsteinsäure und Mannit weniger stark erhitzt, so bildet sich eine saure, in Wasser lösliche Masse.

Mannitweinsäure, $\left.\begin{matrix}(C_4H_4O_4)_6\\(C_6H_8)H_6\end{matrix}\right\}O_{12}$. — Gleiche Gewichte Weinsäure und Mannit werden 5 Stunden auf 100° bis 120° erhitzt, wobei sich eine noch unreine Mannitweinsäure bildet, die aber zur Darstellung der Salze dienen kann.

Mannitweinsaures Calcium, $\left.\begin{matrix}(C_4H_4O_4)_6\\(C_6H_8)Ca_6\end{matrix}\right\}O_{12} + 5H_2O$. — Die unreine Mannitweinsäure wird mit dem vierfachen Volum Wasser verdünnt, in der Kälte mit Kreide neutralisirt und das Filtrat mit demselben Volum Weingeist vermischt, welcher das mannitweinsaure Calcium fällt; dieses wird mit verdünntem Weingeist gewaschen, wieder im Wasser gelöst, mehrmals mit Weingeist gefällt, ausgewaschen und diese Operationen dreimal wiederholt. — Das im Vacuum getrocknete mannitweinsaure Calcium ist eine weisse, pulverige Masse, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Weingeist und zerlegt sich beim Erhitzen mit Kalk und Wasser auf 100° langsam in Weinsäure, Mannit und wenig Mannitan; es verliert bei 140° $4H_2O$. — Mannitweinsaures Magnesium:

$$\left.\begin{matrix}(C_4H_4O_4)_6\\(C_6H_8)Mg_6\end{matrix}\right\}O_{12}, 4Mg_2O + 29H_2O.$$

Es wird dargestellt wie das Calciumsalz; es verliert bei 140° $29H_2O$. (Berthelot.)

Monocitronensäure-Mannitanäther (Citro-Mannitan):

$$\left.\begin{matrix}C_6H_8\\(C_6H_5O_4)H\end{matrix}\right\}O_5.$$

— Beim Erhitzen gleicher Molecüle Mannit und Citronensäure auf 140° entsteht diese Verbindung, welche eine harte, hellgelbe, geschmacklose, in Wasser, Weingeist und Aether unlösliche Masse ist; sie zersetzt sich bei 170° und beim Kochen mit Alkalien. — Beim Erhitzen von 1 Mol. Mannit mit 2 Mol. Citronensäure auf 140° bis 150° bildet sich eine harte, hellgelbe, nicht mehr sauer reagirende, in Wasser erst bei längerem Kochen lösliche Masse, wahrscheinlich

$$\left.\begin{matrix}C_6H_8\\(C_6H_5O_4)_2\end{matrix}\right\}O_6 + H_2O$$

zusammengesetzt. — Wird Mannit mit Citronensäure weniger stark erhitzt, so bildet sich eine saure, in Wasser lösliche Verbindung. (van Bemmelen.)

Biäthylmannitan, $\left.\begin{matrix}C_6H_8\\(C_2H_5)_2H_2\end{matrix}\right\}O_5$. — In einem zugeschmolzenen Rohr werden Mannit, Kali, etwas Wasser und Bromäthyl 30 bis 40 Stunden auf 100° erhitzt; nach dem Oeffnen des Rohrs wird der Inhalt mit Aether geschüttelt und die abgehobene ätherische Lösung im Wasserbade und Vacuum verdunstet. — Es bleibt eine farblose, syrupartige, bitter schmeckende, in Wasser unlösliche, in verdünntem Weingeist lösliche Flüssigkeit; sie verdunstet beim Erhitzen auf dem Platinblech ohne Rückstand, auch schon im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur etwas und liefert beim Erhitzen mit Buttersäure und Schwefelsäure Buttersäure-Aethyläther. (Berthelot.)

Mannitanbichlorür, $\left.\begin{matrix}C_6H_8\\Cl_2H_2\end{matrix}\right\}O_3$. — Mannit wird 50 bis 60 Stunden mit dem zehn- bis fünfzehnfachen Gewicht rauchender Salzsäure auf 100° erhitzt, der Inhalt des Rohrs darauf mit Potasche neutralisirt, mit Aether geschüttelt und die ätherische Lösung verdunstet. Der zurückbleibende Syrup setzt bei mehrwöchentlichem Verweilen im Vacuum wenige Krystalle ab, die nach dem Abpressen mehrmals aus Aether umkrystallisirt werden. — Das Mannitanbichlorür

bildet weisse, neutrale Nadeln, die bitter schmecken, beim Erwärmen nach Monochlorhydrin riechen, sich leicht in Alkohol und Aether lösen, beim Erhitzen schmelzen und sich dabei auf dem Platinblech ohne Rückstand verflüchtigen. (Berthelot.)

§. 291. Dulcit, $C_6H_{14}O_6$. — Diese mit dem Mannit isomere Substanz wurde 1850 und 1851 von Laurent (Ann. 76, 358; 80, 345) aus einer aus Madagascar stammenden Zuckerart von unbekannter Abkunft abgeschieden. Die nierenförmigen, krystallinischen Stücke des rohen Dulcits werden durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt und bilden dann sehr glänzende Prismen von schwach süssem Geschmack, die sich wenig in kochendem Weingeist lösen und daraus beim Erkalten wieder vollständig abscheiden; die Lösung ist optisch unwirksam. Der Dulcit schmilzt bei 182°, erstarrt wieder bei 181° und fängt bei 275° an sich ohne Schwärzung zu zersetzen; bei der Destillation hinterlässt er Kohle. (Jacquelin, Ann. 80, 345.) — Mit Wasser, Kreide und Käse mehrere Wochen bei 40° stehen gelassen, bilden sich Weingeist (bis zu 18 Proc.), Buttersäure und Milchsäure. (Berthelot.)

Der Dulcit wird von verdünnter Schwefelsäure nicht in Traubenzucker verwandelt, löst sich in concentrirter Schwefelsäure bei vorsichtigem Erwärmen unter Bildung einer sauren Verbindung, giebt beim Kochen mit Salpetersäure Schleimsäure und nach Carlet (Ann. 117, 143) auch Traubensäure, wird beim Kochen mit verdünnter Kalilauge nicht verändert, von concentrirter in einen nicht mehr krystallisirenden Syrup verwandelt und liefert beim Verdunsten mit Barytwasser kleine Prismen von der Zusammensetzung $C_6H_{14}O_6, Ba_2O + 7H_2O$. Bei anhaltender Einwirkung des Chlors auf die wässrige Lösung entsteht eine Säure. Die Dulcitlösung wird nicht von Bleisalzen gefällt und reducirt Gold- und Silbersalze in der Siedhitze nicht.

Dulcitan, $C_6H_{12}O_5$, entspricht dem Mannitan und kann wie dieses aus dem Dulcit gewonnen werden; es ist ein schwach süss schmeckender Syrup, der sich nicht in Aether, leicht in Wasser und Alkohol löst und bei 120° schon merklich verflüchtigt. — Mit den Säuren vereinigt sich der Dulcit oder das Dulcitan zu Verbindungen, die vollkommen den aus Mannit gewonnenen gleichen. (Vergl. Berthelot, Chim. org. fondée sur la synthèse T. II, 209.)

§. 292. Melampyrit, $C_6H_{14}O_6$ (?). — Von Hünefeld (Journ. f. prakt. Chem. 7, 233; 9, 47) entdeckt und später von Eichler (Centralbl. 1859, 522) untersucht. — Die Abkochung des Krautes von Melampyrum nemorosum wird mit Kalkmilch bis zur stark alkalischen Reaction versetzt, aufgekocht, filtrirt, bis auf ein kleines Volum eingedampft und mit Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction vermischt; beim Verdunsten und Erkalten krystallisirt Melampyrit heraus, der durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt wird. — Ausser in Melampyrum nemorosum findet sich der Melampyrit in Scrophularia nodosa und Rhinanthus crista galli.

Der Melampyrit krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, in der Regel zu Krusten vereinigten Rhomben, schmeckt schwach süss, besitzt

bei 15° das spec. Gew. 1,466, löst sich leicht in kochendem Wasser, in 25,5 Th. Wasser von 15°, in 1362 Th. Weingeist (0,825) von 15° und nicht in Aether. Er schmilzt bei 186°, erstarrt beim Erkalten wieder krystallinisch, bräunt sich bei 280° nur schwach und kocht beim Erhitzen auf dem Platinblech ohne starke Bräunung. Er ist nicht gährungsfähig, ist optisch unwirksam, reducirt nicht kalische Kupferlösung und bleibt beim Kochen mit Kalilauge oder verdünnter Schwefelsäure unverändert. — Der Melampyrit liefert mit Salpeterschwefelsäure Nitroverbindungen oder Salpetersäureäther, von welchen eine ölförmig, eine zweite krystallinisch und eine dritte pulverförmig ist. Mit Salpetersäure gekocht entsteht Schleimsäure. — In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Melampyrit unter Bildung eines sauren Aethers, dessen gummiähnliches, leicht lösliches Bariumsalz $C_6 H_{11} Ba_3 S_3 O_{15}$ zusammengesetzt zu sein scheint; die concentrirte Melampyritschwefelsäure ist eine schwach gelbliche, syrupartige Flüssigkeit.

Mit den Basen geht der Melampyrit Verbindungen ein, von welchen die mit den Alkalien und alkalischen Erden in Wasser löslich sind. — Aus der mit Melampyrit vermischten weingeistigen Kalilösung setzen sich beim Stehen concentrisch gruppirte Nadeln einer Kaliumverbindung ab, die von der Kohlensäure der Luft zersetzt wird. Die Natriumverbindung wird ebenso erhalten. Die Bariumverbindung, $C_6 H_{14} O_6, BaHO + 7 H_2 O$, erhält man in sechsseitigen Säulen, wenn man Barythydrat und Melampyrit in heissem Wasser auflöst. — Die Melampyritlösung giebt mit ammoniakalischer Bleizuckerlösung einen weissen, mit ammoniakalischer Kupferlösung einen grauen Niederschlag, welche $C_6 H_{14} O_6, 3 Pb_2 O$ und $C_6 H_{14} O_6, 3 Cu_2 O$ zusammengesetzt zu sein scheinen. (Von Eichler ist für Melampyrit die Formel $C_{12} H_{15} O_{13}$ gegeben.)

§. 293. Inosit, Phaseomannit, $C_6 H_{12} O_6 + 2 H_2 O$. — Dieser Zucker wurde 1850 von Scherer (Ann. 73, 322; 81, 375) in der Fleischflüssigkeit (vom Herzmuskel) entdeckt, von Cloetta (Ann. 99, 289) in der Lunge, Nieren, Milz, Leber und ausserdem in dem Harn eines an Morbus Brightii Leidenden, von Müller (Ann. 103, 140) im Gehirn nachgewiesen. — Vohl stellte 1856 (Ann. 99, 125; 101, 50; 105, 330) aus dem Safte der unreifen Bohnen (Phaseolus vulgaris) einen Zucker dar, den er zuerst Phaseomannit nannte, später aber als identisch mit dem Inosit erkannte. — Die Mutterlauge der Fleischflüssigkeit, aus welcher das Kreatin auskrystallisirt ist, wird mit verdünnter Schwefelsäure zur Fällung des Bariums vermischt, dann zur Entfernung flüchtiger Säuren und Milchsäure mehrere Mal mit Aether geschüttelt und die unter dem Aether stehende Flüssigkeit mit Alkohol bis zur anfangenden Trübung versetzt. Beim Stehen krystallisirt fast alles schwefelsaure Kalium heraus, auf Zusatz neuer Mengen Alkohol schiesst ein Gemenge von schwefelsaurem Kalium und Inosit an, welcher letzterer ausgelesen und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus warmem Wasser gereinigt wird. — Unreife grüne Bohnen werden zerschnitten, in einen Presssack gegeben, ½ Stunde in siedendes Wasser gesetzt und stark ausgepresst. Der wässrige Auszug wird im Wasserbade zum Syrup verdunstet und mit starkem Weingeist bis zu bleibender Trübung vermischt, worauf nach einigen Tagen Krusten des Inosits anschiessen, die durch Auflösen in heissem Wasser, Entfärbung mit Thierkohle und freiwilliges Verdunsten der Lösung vollständig gereinigt werden.

Grosse, wasserhelle, süss schmeckende rhombische Tafeln oder Prismen, die dem Gypse gleichen, an trockner Luft verwittern, bei

100° und im Vacuum über Schwefelsäure das Krystallwasser vollständig verlieren, in höherer Temperatur (über 210°) ohne Zersetzung schmelzen und bei noch stärkerem Erhitzen sich unter Verbreitung des Geruchs nach verbranntem Zucker zersetzen; ihr spec. Gew. ist bei + 5° = 1,1154. 6 Th. Wasser von 19° lösen 1 Th. Inosit und beim Gefrieren der Lösung oder Abdampfen in Siedhitze scheiden sich Krystalle des wasserfreien Inosits ab; in absolutem Alkohol und Aether ist er nicht, in starkem Weingeist schwierig löslich. Die Lösung lenkt nicht die Polarisationsebene ab, geht mit Hefe nicht in weinige Gährung, wird aber in Berührung mit Käse und Kreide rasch in Milchsäure und Buttersäure verwandelt; kalische Kupferlösung wird nicht von ihr reducirt. Verdünnte Säuren und Alkalien lassen den Inosit auch in der Siedhitze unverändert, concentrirte Schwefelsäure löst ihn in der Kälte und bei 100° tritt Färbung ein, beim Eindampfen mit verdünnter Salpetersäure bildet sich Oxalsäure und eine purpurrothe, flockige Masse, concentrirte Salpetersäure verwandelt ihn in Salpetersäure-Inositäther.

Zur Erkennung des Inosits dampft man ihn mit etwas Salpetersäure auf dem Platinblech bis fast zur Trockne, übergiesst den Rückstand mit etwas Ammoniak und Chlorcalcium und verdunstet wieder, es zeigt sich dann eine lebhaft rosenrothe Färbung. Auch das Verhalten gegen basisch essigsaures Blei ist charakteristisch: dieses bildet in der Kälte erst nach längerer Zeit, beim Erwärmen sogleich eine wasserklare, durchsichtige Gallerte mit der Inositlösung, die sich beim Stehen bei Abschluss der Luft nicht verändert.

Salpetersäure-Inositäther (Nitroinosit), $\left.\begin{matrix}\Theta_6 H_6 \\ (N\Theta_2)_6\end{matrix}\right\}\Theta_6$. — Entwässerter und gepulverter Inosit wird in der concentrirtesten Salpetersäure gelöst und die Lösung mit concentrirter Schwefelsäure vermischt, so lange noch eine Ausscheidung stattfindet. Der Niederschlag wird mit Wasser gewaschen und aus kochendem Weingeist umkrystallisirt. — Farblose, in Alkohol leicht, in Wasser nicht lösliche Rhomboeder, die beim vorsichtigen Erhitzen schmelzen, beim raschen Erhitzen lebhaft verbrennen und beim Daraufschlagen mit dem Hammer detoniren. Verdünnte Säuren lassen den Salpetersäure-Inositäther unverändert, concentrirte zersetzen ihn beim Erwärmen, Kalilauge löst ihn mit dunkelbrauner Farbe und diese Lösung scheidet aus der ammoniakalischen Silberlösung einen Silberspiegel, aus der alkalischen Kupferlösung Kupferoxydul ab.

Scyllit. Von Frerichs und Städeler (Centralbl. 1858, 372) in einigen Organen des Rochen und Haifisches, am reichlichsten in den Nieren gefunden. Vielleicht hat der Scyllit gleiche Zusammensetzung mit dem Inosit, welchem er in vielen Eigenschaften gleicht, sich aber dadurch sogleich von ihm unterscheidet, dass er sich weit schwerer in Wasser auflöst, in grossen klinorhombischen Prismen anschiesst, die kein Krystallwasser enthalten und also an der Luft und in der Wärme nicht verwittern und mit Salpetersäure, Ammoniak und Chlorcalcium die Inositreaction nicht liefern.

§. 294. Quercit, $\Theta_6 H_{12} \Theta_5$. — Er wurde 1849 von Braconnot (Ann. de Chim. et de Phys. [3.] 27, 392) in den Eicheln entdeckt und darauf vorzüglich von Dessaignes (Ann. 81, 103 u. 251) untersucht. — Zerstossene Eicheln zieht man mit Wasser aus, fällt aus der klar abgegossenen Flüssigkeit in der Wärme mit etwas Kalk die Gerbsäure, bringt das Filtrat mit

Hefe in Gährung und verdunstet die nochmals filtrirte Flüssigkeit zum Syrup; nach einiger Zeit scheiden sich körnige Krystalle des Quercits aus, die man mit kaltem Weingeist wäscht und aus heissem Wasser umkrystallisirt. — Durchsichtige harte Prismen, in 8 bis 10 Th. kaltem Wasser und in heissem verdünntem Weingeist löslich, bei 235⁰ schmelzend und ein geringes krystalliniches Sublimat gebend. Er lenkt die Polarisationsebene nach rechts ab $[\alpha] = + 33^{0},5$ ungefähr. — Die Lösung des Quercits färbt sich nicht beim Kochen mit Kalilauge und entwickelt nicht den Geruch nach Caramel, löst wenig Kalk, leicht Baryt und lässt beim Verdunsten der Lösung im Vacuum einen gummigen Rückstand ($2\,C_6H_{12}O_5, Ba_2O + 2\,H_2O$?). Basisch essigsaures Blei giebt erst nach Zusatz von Ammoniak einen Niederschlag, aus alkalischer Kupferlösung werden bei anhaltendem Kochen nur Spuren Kupferoxydul gefällt; Hefe bringt keine weinige Gährung hervor und mit Käse wird keine Milchsäure gebildet.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Quercit ohne Färbung und bildet damit einen sauren Aether, beim Kochen mit Salpetersäure entsteht Oxalsäure, aber keine Schleimsäure, ein Gemenge von Schwefelsäure und Salpetersäure erzeugt Salpetersäure-Quercitäther (Nitroquercit). Dieser ist eine weisse, syrupartige, nicht krystallisirende Verbindung, die in Wasser unlöslich, in heissem Alkohol löslich ist, beim Erhitzen detonirt und mit Schwefelammonium behandelt wieder Quercit liefert.

Die Verbindungen des Quercits mit den Säuren sind isomer mit den Mannitanverbindungen und von Berthelot untersucht (Chim. org. fondée sur la synthèse T. II, 219).

§. 295. Pinit, $C_6H_{12}O_5$. — Er wurde 1856 von Berthelot (Ann. de Chim. et de Phys. [3.] 46, 76) untersucht und wird in Californien von den Indianern aus Pinus lambertiana gewonnen, indem sie an den Fuss der Baumstämme Feuer anlegen; er sammelt sich dann in den Höhlungen der Stämme. — Der rohe Pinit wird mit warmem Wasser und Thierkohle behandelt, der Auszug der freiwilligen Verdunstung überlassen und die aus der syrupdick gewordenen Flüssigkeit abgesetzten harten warzigen Krystalle abgepresst und durch Auflösen in kaltem Wasser und freiwilliges Verdunsten der Lösung gereinigt; die Lösung färbt sich beim Abdampfen im Wasserbade. — Süsse, zu Warzen vereinigte kleine Krystalle, die sehr leicht in Wasser, wenig in verdünntem kochendem Weingeist, kaum in absolutem Alkohol, nicht in Chloroform löslich sind; ihr spec. Gew. ist 1,52. — Der Pinit schmilzt über 150⁰ und zersetzt sich erst in weit höherer Temperatur. Seine Lösung lenkt die Polarisationsebene nach rechts $[\alpha] = + 58^{0},6$; büsst an Rotationsvermögen bei mehrtägigem Kochen seiner Lösung ein, welches aber unverändert bleibt, wenn sie mit concentrirter Salzsäure kurze Zeit auf 100⁰ erwärmt wird; sie wird nicht durch Hefe in Gährung gesetzt, auch nicht nach dem Kochen mit Salzsäure, färbt sich bei anhaltendem Kochen bei Luftzutritt, reducirt nicht alkalische Kupferlösung und wird nicht beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure verändert. Alkalien lassen den Pinit bei 100⁰ unverändert, Kalk wird von der Pinitlösung etwas mehr

als von reinem Wasser gelöst, aus der ammoniakalischen Silberlösung wird in der Wärme Silber reducirt, und mit ammoniakalischer Bleizuckerlösung entsteht ein weisser, voluminöser Niederschlag — $C_6H_{12}O_5, 2Pb_2O$ —, der durch kochendes Wasser zersetzt wird. — Der Pinit schwärzt sich beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure und wird von Salpetersäure in der Wärme in Nitroverbindungen und in Oxalsäure verwandelt.

Mit den Säuren bildet der Pinit zusammengesetzte Aether, die isomer mit den Mannitan- und Dulcitanäthern sind und von welchen Berthelot einige untersucht hat (Chim. org. fondée sur la synthèse T. II, 215).

§. 296. Phycit, Erythroglycin, Erythromannit, $C_4H_{10}O_4$. — Der Erythromannit entsteht aus einem Flechtenstoff, dem Erythrin (siehe dieses), der beim Kochen mit Wasser sich in Orsellinsäure und Picroerythrin und letzteres dann beim Kochen mit Barytwasser sich in Orcin, Kohlensäure und Erythromannit zerlegt (Stenhouse 1848, Ann. 68, 78; 70, 225. Hesse, Ann. 117, 327). In einer Algenart, Protococcus vulgaris, wurde später (Lamy 1852, Ann. 84, 369. Ann. de Chim. et de Phys. 51, 232) Phycit zugleich mit der Phycitsäure aufgefunden, und die Identität des Phycits mit dem Erythromannit nachgewiesen.

Der mit verdünnter Kalkmilch aus Roccella Montagnei bereitete Auszug wird einige Stunden in einer offenen Schale gekocht, dann bis auf $\frac{1}{4}$ Vol. verdunstet und nachdem der Kalk mit Kohlensäure gefällt ist das Filtrat im Wasserbade zum Syrup eingedampft; demselben wird durch Schütteln mit Aether Orcin entzogen, dann Weingeist zugefügt und der nach einigen Tagen auskrystallisirte Phycit durch Abpressen, Waschen mit kaltem Weingeist und mehrmaliges Umkrystallisiren aus kochendem Weingeist gereinigt. — Der weingeistige Auszug von Protococcus vulgaris setzt nach dem Eindampfen zuerst körnige Krystalle von Phycinsäure ab und theilt sich bei weiterem Eindampfen in zwei Schichten, von denen die wenig gefärbte untere Krystalle von Phycit liefert. — Oder man kocht den Protococcus einige Stunden mit Wasser und verdampft das entfärbte Filtrat zur Syrupsconsistenz, fällt mit starkem Weingeist gummiartige Stoffe und gewinnt aus der Flüssigkeit bei langsamem Verdunsten Krystalle des Phycits.

Der Phycit krystallisirt in durchsichtigen Prismen des quadratischen Systems, aus Wasser häufig in sehr grossen Krystallen von 1,59 spec. Gew., die bei 120° zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen, darauf einen eigenthümlichen Geruch nach verbranntem Mehl verbreiten und bei vorsichtigem Erhitzen sich vollständig verflüchtigen; bei 160° beginnt er zu sieden und verdampft unter theilweiser Zersetzung; es bleibt bei Unterbrechung dieser Operation ein gefärbter Rückstand, der zum Theil aus Phycit, zum Theil aus einer der Glucose gleichenden Substanz besteht, nämlich die Fehling'sche Lösung reducirt, welches beim Phycit nicht der Fall ist. Der Phycit schmeckt süss, löst sich leicht in Wasser, wenig in absolutem Alkohol, ist optisch unwirksam, ist nicht gährungsfähig, wird von Salpetersäure in Oxalsäure verwandelt und von Basen beim Sieden langsam zersetzt. Beim Erhitzen mit Kalihydrat auf 220° entsteht unter Wasserstoffentwickelung Essigsäure:

$$C_4H_{10}O_4 = 2C_2H_4O_2 + H_2.$$

Salpetersäure-Phycit, $\left.\begin{matrix}C_4H_6\\(NO_2)_4\end{matrix}\right\}O_4$, entsteht beim Auflösen des Phycits in kalt gehaltener rauchender Salpetersäure und scheidet sich nach Zusatz eines gleichen Gewichts concentrirter Schwefelsäure in Krystallen ab; diese werden auf einem mit Asbest verstopften Trichter abtropfen gelassen, mit Wasser gewaschen und aus heissem Weingeist umkrystallisirt. — Er bildet grosse, blättrige, neutral reagirende Krystalle, schmilzt bei 61°, verbrennt bei stärkerem Erhitzen mit heller Flamme und explodirt beim Daraufschlagen.

Phycitschwefelsäure, $C_8H_{14}S_3O_{14}$. — Diese Säure bildet sich beim Erhitzen von Phycit mit 20 bis 30 Th. concentrirter Schwefelsäure auf 60° bis 70° nach der Gleichung:

$$2\,C_4H_{10}O_4 + 3\,SH_2O_4 = C_8H_{14}S_3O_{14} + 6\,H_2O.$$

Die mit Wasser verdünnte Mischung wird mit kohlensaurem Blei gesättigt und durch Verdunsten des Filtrats in gelinder Wärme und zuletzt über Kalk das Bleisalz, $C_8H_{11}Pb_3S_3O_{14} + 6\,H_2O$, als amorphe Masse erhalten; beim Uebergiessen mit Alkohol wird es krystallinisch, beim Trocknen über Schwefelsäure verliert es das Krystallwasser und bei 100° scheidet sich das Blei als schwefelsaures Salz aus. Das Bariumsalz, $C_8H_{11}Ba_3S_3O_{14} + 3\,H_2O$, trocknet über Schwefelsäure zu einer hellkrystallinischen Masse ein. Das Calciumsalz, $C_8H_{11}Ca_3S_3O_{14} + 3\,H_2O$, ist nach dem Trocknen über Schwefelsäure eine amorphe spröde Masse, die an der Luft zerfliesst und bei 105° unter Zersetzung schmilzt.

Berthelot (Chim. org. fondée sur la synthèse T. II, 224) betrachtet den Phycit als sechssäurigen Alkohol, giebt ihm die Formel $C_6H_{15}O_6$ und beschreibt einige zusammengesetzte Aether desselben.

§. 297. Caramel. — Die Producte, welche sich beim Erhitzen des Zuckers bilden, sind von Péligot (1838, Ann. de Chim. et de Phys. 67, 154) und von Gélis (Ann. de Chim. et de Phys. [3.] 52, 352) untersucht. — Durch Erhitzen des Rohrzuckers auf 210° wird fabrikmässig ein Product bereitet, das unter dem Namen Caramel in den Handel gebracht wird. Nach Gélis besteht es aus drei Verbindungen:

1. Caramelan, $C_{12}H_{18}O_9$. — Erstes Product der Zersetzung des Zuckers durch Hitze. — Man entzieht es dem Caramel durch Behandlung mit 84procentigem Weingeist, in welchem Caramelen und Caramelin unlöslich sind, verdunstet die weingeistige Lösung und setzt den Rückstand nach dem Lösen in Wasser mit Hefe in Gährung, um noch vorhandenen Zucker zu zerstören; man filtrirt, verdunstet das Filtrat zur Trockne, löst den Rückstand in Weingeist und verdunstet die weingeistige Lösung wieder zur Trockne.

Es bleibt reines Caramelan als braune, feste, bei 100° erweichende geruchlose und bitter schmeckende Masse, die an der Luft zerfliesst, sich in 84procentigem Weingeist, kaum in absolutem Alkohol und nicht in Aether löst. Das Caramelan ist nicht gährungsfähig, reducirt kalische Kupferlösung, sowie Gold- und Silberlösung, bildet mit Salpetersäure Oxalsäure und giebt in wässriger Lösung mit den neutralen Metallsalzen keinen Niederschlag. — Die weingeistige Lösung giebt mit weingeistiger Bleizuckerlösung einen gelben Niederschlag, $C_{12}H_{16}Pb_2O_9$, mit ammoniakalischer Bleizuckerlösung einen Niederschlag $C_{12}H_{16}Pb_2O_9, Pb_2O$ und mit einer Lösung des Baryts in Holzgeist einen Niederschlag $C_{12}H_{16}Ba_2O_9, Ba_2O$.

2. Caramelen, $C_{36}H_{50}O_{25}$ (?). — Der mit 84procentigem Weingeist vom Caramelan befreite Caramel wird mit destillirtem Wasser ausgezogen und aus der Lösung durch Verdunsten oder Fällen mit absolutem Weingeist Caramelen gefällt, das nochmals in kaltem Wasser gelöst und daraus auf gleiche Weise wieder abgeschieden wird. — Röthlichbraune, feste Substanz, mit glänzendem Bruch, die keine Feuchtigkeit aus der Luft anzieht, sich mit braunrother Farbe in Wasser und verdünntem Weingeist löst, in starkem Weingeist kaum, in Aether nicht löslich ist. Das Caramelen wird durch verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure zersetzt, die aus seiner Lösung röthliche Flocken fällen, giebt mit Salpetersäure Oxalsäure und reducirt kalische Kupferlösung und Silberlösung. Seine wässrige Lösung giebt mit Metallsalzen Niederschläge, die mit verdünntem Weingeist ausgewaschen werden müssen. — Der mit Barytwasser erhaltene Niederschlag ist $C_{36}H_{48}Ba_2O_{25}$ zusammengesetzt; mit weingeistiger Bleizuckerlösung entsteht ein $C_{36}H_{48}Pb_2O_{25}$ zusammengesetzter Niederschlag, mit ammoniakalischer Bleizuckerlösung werden Verbindungen, die mehr Blei enthalten, gefällt.

3. Caramelin, $C_{96}H_{102}O_{51}$ (?). — Es ist in vorherrschender Menge in dem zu stark erhitzten Caramel enthalten. Gélis nimmt mehrere Modificationen desselben an. — Wird der mit Weingeist und kaltem Wasser erschöpfte Caramel mit kochendem Wasser behandelt, so ist in der gefärbten Lösung A-Caramelin enthalten, die beim Erkalten nichts abscheidet, beim Abdampfen aber schwarze Häute von B-Caramelin an der Oberfläche absetzt, welches nicht mehr in kaltem, jedoch wieder in kochendem Wasser löslich ist; Weingeist fällt aus der Lösung ebenfalls B-Caramelin. Dieses ist eine schwarze, glänzende Masse, unlöslich in kaltem, löslich in heissem Wasser, unlöslich in 90procentigem Weingeist, aber löslich in 60procentigem Weingeist; auch in alkalischen Flüssigkeiten löst es sich auf und wird durch Säuren aus diesen Lösungen gefällt. Alle Auflösungen sind stark gefärbt. — Das B-Caramelin wird beim Aufbewahren im feuchten Zustand oder in einer Flüssigkeit, aus der es gefällt ist, oder beim Trocknen bei 110° vollständig unlöslich in heissem Wasser und ist dann C-Caramelin. Das Caramelin reducirt kalische Kupferlösung und Gold- und Silberlösung und wird von den meisten Metallsalzen gefällt. — Der in der wässrigen A-Caramelin- oder weingeistigen B-Caramelinlösung mit Chlorbarium erhaltene Niederschlag ist $C_{96}H_{100}Ba_2O_{51}$, der in einer ammoniakalischen B-Caramelinlösung mit Chlorbarium erhaltene Niederschlag ist $C_{96}H_{100}Ba_2O_{51}, Ba_2O$ zusammengesetzt. Bleizuckerlösung fällt eine Verbindung $C_{96}H_{100}Pb_2O_{51}$.

Der durch Erhitzen des Traubenzuckers gewonnene Caramel löst sich weniger in Alkohol und leichter in Wasser, als der aus Rohrzucker dargestellte. Obgleich ebenfalls dem Caramelan, Caramelen, Caramelin entsprechende Producte sich zu bilden scheinen, so ist doch ihre Trennung auf dem oben angegebenen Wege nicht möglich, weil sie sich in ihren Löslichkeitsverhältnissen zu ähnlich sind.

§. 298. Pyrodextrin, $C_{48}H_{74}O_{37}$ (?). — Dieses Product ist von Gélis (Ann. de Chim. et de Phys. [3.] 52, 388) durch Rösten der

Stärke oder der Getreidearten, der Kartoffeln, des Kaffees u. s. w. erhalten.

Stärke wird auf einer metallenen flachen Schale, deren eine Seite nur geheizt wird, unter fortwährendem Umrühren so stark erhitzt, dass alles hygroskopische Wasser entweicht; sie bläht sich dann auf und lässt sich mit einem Spatel leicht von der erhitzten Stelle des Metalls fortschieben, mit welchem immer neue Mengen der Stärke in Berührung gebracht werden; die Hitze muss so regulirt werden, dass sich die geröstete Stärke mit Leichtigkeit vom heissen Metall ablöst, aber noch keine stechenden Dämpfe auftreten. Die geröstete Stärke wird mit heissem Wasser übergossen, nach 24 Stunden die klare Flüssigkeit vom Bodensatz getrennt, zur Extractdicke verdunstet, in eigrosse Massen geformt, die dann in heisser Luft erst getrocknet und zuletzt auf 220° bis 230° erhitzt werden. Die so gewonnenen schwammigen Massen bestehen bei gut geleiteter Operation fast nur aus Pyrodextrin, das in diesem Falle durch mehrmaliges Lösen in Wasser und Fällen mit Weingeist gereinigt wird, wobei man mit dem Weingeistzusatz aufhört, wenn farblose Flocken gefällt werden. — Sollte das Pyrodextrin mit viel Dextrin gemischt sein, so kann man seine Lösung mit überschüssigem Barytwasser und wenig Weingeist vermischen, den Niederschlag mit sehr verdünntem Weingeist auswaschen, mit verdünnter Schwefelsäure zersetzen und aus der vom schwefelsauren Barium abfiltrirten Flüssigkeit wieder mit Weingeist das Pyrodextrin fällen. Es scheidet sich als Syrup am Boden des Gefässes ab, den man in wenig Wasser löst, die Lösung filtrirt, das Filtrat im Wasserbade verdunstet und den Rückstand bei 140° trocknet. — Das Pyrodextrin bildet eine braune, feste, glänzende, geruch- und geschmacklose Masse, die in feuchtem Zustande elastisch wie Gummi ist, sich leicht in Wasser, kaum in verdünntem, nicht in absolutem Weingeist und Aether löst. Die wässrige Lösung besitzt eine Sepiafarbe und ist dick wie eine Gummilösung. Es zersetzt sich erst über 210°, wird von Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt, von verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure nur langsam verändert und von den concentrirteren Säuren in braunes, wenig lösliches Pulver verwandelt. Es reducirt kalische Kupferlösung sowie Gold- und Silberlösung; seine Lösung wird von Thonerdehydrat entfärbt und giebt mit Barytwasser und ammoniakalischer Bleizuckerlösung, namentlich bei Gegenwart von etwas Weingeist braunschwarze Niederschläge. — Die Bariumverbindung ist $\mathrm{C}_{48}H_{72}Ba_2\Theta_{37}, Ba_2\Theta$, die mit weingeistiger Bleizuckerlösung gefällte Verbindung $\mathrm{C}_{48}H_{72}Pb_2\Theta_{37}$ zusammengesetzt.

§. 299. **Assamar.** — Mit diesem Namen bezeichnet Reichenbach (Ann. 49, 1) eine Substanz, die sich beim Rösten verschiedener organischer Körper bildet. Völckel (Ann. 85, 74) hat denselben Namen einem ganz anderen Product gegeben, das bei der trocknen Destillation des Zuckers entsteht. — Nach Reichenbach röstet man in Scheiben geschnittenes ungesalzenes Weizenbrod auf heissen Herdplatten, bis es schwarzbraun geworden ist, zerstösst es noch warm und schüttelt es in einem verschlossenen Gefäss mit kaltem absolutem Alkohol; der durch Stehen geklärte Alkohol wird abgegossen und der Rückstand auf gleiche Weise noch einigemal behandelt. Die weingelbe Lösung wird im Wasserbade abdestillirt, der syrupartige Rückstand mit wenig Wasser vermischt und nochmals zur vollständigen Entfernung des Alkohols im Wasserbade destillirt; man lässt sehr langsam erkalten, hebt eine aufschwimmende Fettschicht ab, setzt dünne Kalkmilch hinzu, bis die saure Reaction verschwunden ist, bringt fast zum Sieden und setzt in kleinen Portionen absoluten Alkohol (das zwanzig- bis dreissigfache Volum) hinzu; durch Zusatz des Alkohols wird jedesmal ein klumpiger Niederschlag erzeugt, der sich

beim Erwärmen der Flüssigkeit wieder löst, und erst dann wird mit dem Zusatz des absoluten Alkohols aufgehört, wenn auch in der Wärme die Flüssigkeit trübe bleibt. Man lässt langsam erkalten, giesst die klar gewordene Flüssigkeit vom Niederschlage ab, entfernt aus derselben den Weingeist durch Destillation und wiederholt mit der Lösung des Rückstandes noch ein- oder zweimal die eben beschriebene Operation. Zuletzt vermischt man die alkoholische Lösung mit etwas gewöhnlichem Aether und entfernt den dadurch gebildeten Niederschlag, wenn er süss schmecken sollte; erst wenn Aether einen rein bitter schmeckenden Niederschlag hervorbringt, hört man mit weiterem Zusatz auf und destillirt die äther-weingeistige Lösung im Wasserbade ab, die dann syrupartiges Assamar hinterlässt. — Das Assamar ist in sehr kleinen Mengen vorsichtig getrocknet ein bernsteingelber, amorpher, fester, durchsichtiger Körper, von rein bitterem Geschmack, der sehr leicht zerfliesst, sich in Weingeist langsam, in Aether nicht löst, in der Wärme schmilzt, dabei angenehm riechende Dämpfe entwickelt und zuletzt verkohlt; die syrupdicke Lösung färbt sich beim Erhitzen schon unter 100° dunkler und zersetzt sich. Es verbindet sich nicht mit Säuren oder Metallen, ist nicht gährungsfähig und bringt in essigsaurer Kupferlösung in der Siedhitze einen Niederschlag von Oxydul hervor. Es ist stickstofffrei. — Reichenbach hat das Assamar aus Zucker, Stärke, Gummi, Leim, Eiweiss u. s. w., aber nicht aus Holzfaser darstellen können.

Völckel's Assamar wird aus den Destillationsproducten des Zuckers abgeschieden, von welchen man zuerst $^3/_4$ abdestillirt, den Rückstand filtrirt, mit eingesenktem Thermometer bis 120° destillirt, den Rückstand nach dem Verdünnen mit Wasser mit Soda oder Kreide neutralisirt und im Wasserbade abdampft. Es bleibt ein gefärbter Syrup zurück, der mit absolutem Alkohol ausgekocht wird; der erkaltete alkoholische Auszug scheidet auf Zusatz seines mehrfachen Volums Aether essigsaures Salz ab und die davon getrennte Lösung liefert beim Verdunsten im Wasserbade einen braunen Syrup, der wieder in wasserfreiem Aether gelöst, aus dieser Lösung durch Verdunsten abgeschieden, nochmals in Wasser gelöst und aus der wässrigen Lösung durch Abdampfen im Vacuum gewonnen wird. — Dieses Assamar ist ein gelbrother, durchsichtiger Syrup, der in der Wärme dünnflüssiger wird, bei 120° anfängt sich zu zersetzen, sich dabei aufbläht und in höherer Temperatur dieselben Producte wie Zucker liefert. In Wasser, Weingeist und Aether ist er leicht löslich; die wässrige Lösung reagirt neutral, reducirt in der Wärme ammoniakalische Silberlösung, färbt sich beim Kochen mit saurem chromsaurem Kalium braun, giebt mit neutralem essigsaurem Blei keinen, mit ammoniakalischem einen weissen, in vielem Wasser löslichen Niederschlag. Säuren und Alkalien zersetzen dies Assamar, verbinden sich damit und bilden beim Kochen braune sogenannte Humussubstanzen.

§. 300. Glucinsäure, $\mathrm{C}_{12}\mathrm{H}_{18}\mathrm{O}_9$. — Diese Säure wurde von Péligot (Ann. de Chim. et de Phys. 1838, 67, 154) und Mulder (Ann. 36, 257) untersucht. Sie entsteht bei Einwirkung der Alkalien auf Traubenzucker. — Eine mit Kalk oder Baryt vermischte Traubenzuckerlösung verliert bei gewöhnlicher Temperatur in einigen Wochen die alkalische Reaction und enthält dann ein glucinsaures Salz. Das Bariumsalz derselben Säuren bildet sich unter heftiger Reaction und Wärmeentwickelung, wenn bei 100° getrockneter Traubenzucker mit einer heissen und gesättigten Barytlösung vermischt wird; auf Zusatz von basisch essigsaurem Blei fällt glucinsaures Blei, das in

Wasser vertheilt und mit Schwefelwasserstoff zerlegt wird. Das Filtrat vom Schwefelblei hinterlässt beim Verdunsten im Vacuum reine Glucinsäure. — Sie ist eine farblose, nicht krystallisirbare, der Gerbsäure gleichende Masse, die sich leicht in Wasser und Alkohol löst, sauer schmeckt und über 100⁰ unter Bräunung Wasser entwickelt. Die wässrige Lösung bräunt sich beim Kochen an der Luft und ebenso verhält sie sich beim Kochen mit verdünnten Säuren.

Nach Mulder entsteht die Glucinsäure ebenfalls beim Kochen des Rohrzuckers mit verdünnter Schwefelsäure bei Luftzutritt.

Die Salze der Glucinsäure sind löslich in Wasser. — Das Calciumsalz, $2(\text{C}_{12}H_{15}Ca_3\Theta_9) + H_2\Theta$ (?), wird durch Sättigen der Säure mit Kalkhydrat und Fällen mit Weingeist als gelbliche gallertartige Masse erhalten, die aus der Luft Kohlensäure anzieht, in Wasser leicht, in Alkohol wenig löslich ist. — Das saure Calciumsalz krystallisirt in Nadeln, die sich in Weingeist lösen. Ein basisches Bleisalz, $\text{C}_{12}H_{15}Pb_3\Theta_9, Pb_2\Theta, PbH\Theta$ (?), wird durch Bleiessiglösung aus den Salzen der Glucinsäure gefällt.

Den Zuckerarten sich anschliessende Stoffe.

Die jetzt folgenden Verbindungen — Gummi, Stärke, Cellulose u. s. w. — besitzen eine ähnliche Zusammensetzung, wie die Zuckerarten und wurden mit diesen früher in eine Gruppe gebracht, welcher man den Namen Kohlenhydrate beilegte. Man glaubte, dass in allen Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältniss vorkämen, in welchem sie Wasser bilden, was aber keineswegs immer der Fall ist (z. B. nicht beim Mannit, $\text{C}_6H_{14}\Theta_6$) und daher die Bezeichnung Kohlenhydrate nicht gerechtfertigt erscheint. Aus den meisten dieser Verbindungen lässt sich durch Kochen mit verdünnten Säuren Zucker (Traubenzucker) darstellen.

§. 301. Gummi, Arabin, $\text{C}_{12}H_{22}\Theta_{11}$. — In unreinem Zustande — theilweise an Kalk, Magnesia und Kali gebunden — findet es sich sehr verbreitet im Pflanzenreich und ist auch in den Kiemen des Flusskrebses nachgewiesen (Städeler, Ann. 111, 26). Es kann aus dem eingedampften wässrigen Auszuge der Pflanzen mit Alkohol gefällt werden. Aus vielen Pflanzen — Acaciaarten, Kirschbäumen, Pflaumenbäumen u. s. w. — quillt es von selbst aus. — Reines Arabin stellt Neubauer (Journ. f. prakt. Chem. 62, 193. Ann. 102, 105) durch Auflösen des arabischen Gummis in kaltem Wasser, Coliren der Lösung, Ansäuern mit Salzsäure, Fällen mit Weingeist, vollständiges Auswaschen mit Weingeist, Wiederauflösen des Niederschlags in Wasser u. s. w. und zwei- bis dreimalige Wiederholung dieser Operationen dar; die letzte Fällung muss so lange mit Weingeist gewaschen werden, bis eine Lösung des Arabins in Wasser durch Silberlösung nicht mehr gefällt wird. — Oder man fällt die Gummilösung mit Bleiessig und zerlegt den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff. — Das durch Fällung mit Weingeist dargestellte reine Arabin ist eine milchweisse amorphe Masse, ohne Geschmack, löst sich, so lange es noch feucht ist, mit Leichtigkeit in Wasser zu einer schleimigen Flüssigkeit, trocknet an der Luft oder bei 100⁰ zu einer durchsichtigen glasartigen Masse aus, die sich

in kaltem und kochendem Wasser nun nicht mehr löst, sondern nur froschlaichartig aufquillt, dagegen nach Zusatz von etwas Kalilauge oder Kalkwasser eine schleimige Lösung bildet. Die Lösung des vollkommen reinen Arabins kann mit dem mehrfachen Volum Alkohol vermischt werden, ohne dass Fällung erfolgt, es tritt aber sogleich vollständige Fällung ein, wenn ein Tropfen einer Salzlösung oder Säure zugesetzt wird. — Die Auflösung des Gummis hält fein vertheilte Körper (Niederschläge) in Suspension, verhindert die Krystallisation des Zuckers und leichtlöslicher Salze und lenkt die Polarisationsebene nach links $[\alpha] = ?$ (1 Gummi in 2,2 Wasser gelöst dreht 12°,4 nach links. Biot und Persoz, Ann. de Chim. et de Phys. 52, 85.)

Das Gummi soll schon bei 135° anfangen sich zu zersetzen, bei 170° ist Gewichtsabnahme bemerkbar und bei 200° liefert es saures Wasser, empyreumatische Producte, Kohlensäure, Kohlenwasserstoffe und hinterlässt eine schwammige Kohle. Bei anhaltendem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird das Gummi in Traubenzucker verwandelt. — Erwärmt man eine Gummilösung mit verdünnter Schwefelsäure, so scheiden sich beim Erkalten der Flüssigkeit flockige Massen aus, die in angesäuertem Wasser nicht löslich sind, in reinem Wasser sich zu einem Gummischleim lösen, der aber optisch unwirksam ist. Prüft man die mit Schwefelsäure erwärmte Gummilösung auf ihr Rotationsvermögen, so findet man es immer schwächer und dann plötzlich, noch vor dem Kochen der Flüssigkeit, stark rechtsdrehend werden; Weingeist fällt aus der Lösung dann eine nach dem Trocknen dem Gummi gleichende Masse, die wie das Dextrin rechtsdrehend ist, mit Salpetersäure aber Schleimsäure liefert; bei anhaltendem Kochen wird der durch Weingeist hervorgebrachte Niederschlag immer geringer und zuletzt ist nur Traubenzucker in der Lösung (Biot und Persoz 1833. Ann. de Chim. et de Phys. 52, 86.). — Mit concentrirter Schwefelsäure zusammengerieben entsteht zuerst eine wenig gefärbte Masse, die sich später bräunt und nach dem Verdünnen mit Wasser und Sättigen mit Kreide eine Lösung liefert, welche Dextrin (?) enthalten soll.

Eine Mischung von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure erzeugt aus dem Gummi eine Nitroverbindung. — Beim Kochen mit Salpetersäure entstehen Schleimsäure, Weinsäure und Oxalsäure. Das durch Einwirkung von Säuren rechtsdrehend gewordene Gummi verliert diese Eigenschaft bei Behandlung mit Salpetersäure in dem Maasse, als Schleimsäure entsteht, wird wieder linksdrehend und erreicht das ursprüngliche Rotationsvermögen des Gummis; von jetzt an bildet sich Oxalsäure, das Rotationsvermögen nimmt ab, wird aber unter den gewöhnlichen Umständen zur Darstellung der Schleimsäure und Oxalsäure nicht wieder gleich 0°; es muss also in der Mutterlauge eine linksdrehende Substanz bleiben (Dubrunfaut, Compt. rend. 42, 232).

Salzsäuregas wird von gepulvertem Gummi unter Bildung einer schwarzen, weichen Masse absorbirt. — Wird in eine Gummilösung anhaltend Chlorgas geleitet und dann mit Kreide gesättigt, so fällt Alkohol ein schleimiges Calciumsalz; überschüssiger Kalk scheidet aus der wässrigen Lösung dieses Salzes eine unlösliche Verbindung ab, die bei Zerlegung mit Schwefelsäure eine nicht krystallisirende Säure liefert. — Jod giebt mit der Gummilösung keine charakteristische Reaction.

Das reine Arabin reagirt stark sauer und vermag Kohlensäure aus Sodalösung auszutreiben. Es geht mit den Alkalien und alkalischen Erden lösliche Verbindungen ein, die durch Alkohol gefällt werden und je nach der Menge der zugesetzten Basis saure, neutrale oder alkalische Reaction besitzen. In diesen Verbindungen besitzt das Arabin die Zusammensetzung $\text{Є}_{12}H_{20}\Theta_{10}$. (Neubauer.)

Arabinkali, $3(\text{Є}_{12}H_{20}\Theta_{10}), K_2\Theta$. Aufgequollenes Arabin wird in kohlensäurefreiem Kali gelöst und die schleimige Lösung mit Weingeist gefällt. Arabinbaryt, $2(\text{Є}_{12}H_{20}\Theta_{10}), Ba_2\Theta$, wird wie die vorige Verbindung dargestellt. Arabinkalk, $6(\text{Є}_{12}H_{20}\Theta_{10}), Ca_2\Theta$. Aufgequollenes Arabin wird mit Kalkwasser versetzt, bis eben alkalische Reaction eintritt, und nach einiger Zeit mit Weingeist gefällt; der getrocknete Niederschlag löst sich wieder vollständig in Wasser und besitzt alle Eigenschaften des gewöhnlichen Gummischleims. — Beim Kochen des Arabins mit Wasser und überschüssigem Kalkhydrat und Fällung des Filtrats mit Weingeist setzt sich eine alkalisch reagirende und aus der Luft Kohlensäure anziehende Verbindung, $2(\text{Є}_{12}H_{20}\Theta_{10}), Ca_2\Theta$, ab. — Die Bleioxydverbindung, welche sich beim Fällen einer Arabinlösung mit Bleiessig abscheidet, hat keine constante Zusammensetzung; sie kommt bei 100° getrocknet der Formel $3(\text{Є}_{12}H_{20}\Theta_{10}), 2\,Pb_2\Theta$ am nächsten.

Nach Fremy (Centralbl. 1860, 607) ist das arabische Gummi eine Verbindung von Gummisäure (Neubauer's Arabin) mit Kalk. Durch Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure und Hitze wird sie unlöslich und in isomere Metagummisäure verwandelt, welche von Basen, besonders Kalk, wieder in Gummisäure übergeführt wird. Der gummisaure Kalk — gewöhnliches Gummi — kann sich in unlöslichen metagummisauren Kalk durch Hitze und den Vegetationsprocess umwandeln, es ist der unlösliche Theil z. B. des Kirschgummis und findet sich im Holzgewebe und dem fleischigen Pericarpium mancher Früchte. Im Pflanzenreiche kommen mehrere unlösliche Körper vor, welche bei ihrer Umwandlung verschiedene Gummiarten liefern; so wird aus dem Bassoragummi mit Alkali ein lösliches Gummi erhalten, welches von dem arabischen verschieden ist.

Das aus den Pflanzen ausschwitzende Gummi ist nie reines Arabin, es findet sich immer an Basen (Kalk) gebunden und besitzt dann die Zusammensetzung $\text{Є}_{12}H_{20}\Theta_{10}$ (Mulder, Journ. f. prakt. Chem. 16, 244. Schmidt, Ann. 51, 29 hat namentlich viele Gummiarten und Pflanzenschleime untersucht).

Arabisches Gummi, von Acacia vera, A. arabica u. s. w. stammend, wird aus Arabien, Aegypten und vorzüglich vom Senegal eingeführt; es besteht aus weissen oder gelblichen, durchsichtigen, harten abgerundeten Stücken. Es hinterlässt beim Verbrennen in der Regel etwas über 3 Proc. Asche (worin 22 Kali, 32 Kalk, 9 Magnesia und 33 Kohlensäure; Hausmann und Löwenthal, Ann. 89, 112) und löst sich vollständig in Wasser. — Man benutzt es in der Medicin, Färberei, zur Darstellung von Dinte u. s. w.

Kirschgummi, Pflaumengummi u. s. w. fliesst freiwillig aus vielen zur Familie der Rosaceen gehörigen Bäumen, ist anfangs flüssig, erhärtet aber allmälig an der Luft zu mehr oder weniger gefärbten Stücken. In Wasser quillt es auf und geht theilweise in Lösung.

Bassoragummi scheint von einer Cactusart abzustammen. In Wasser quillt es auf, nur etwa 1 Proc. Arabin geht in Lösung; den in Wasser unlöslichen Theil hat man Bassorin genannt.

Tragantgummi kommt aus Kleinasien und ist die Ausschwitzung von Astragalus verus. In Wasser ist es zum Theil auflöslich und der gelöste Theil scheint mit dem Arabin identisch; der Rest quillt nur auf, wird aber bei anhaltendem Kochen mit Wasser oder Digestion mit verdünnter Säure ebenfalls löslich.

Pflanzenschleime. — Leinsamen, Flohsamen, Quittenkerne, die Knollen der Orchisarten u. s. w. quellen in kaltem, stärker in heissem Wasser auf, werden beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure dünnflüssiger und Alkohol fällt aus dieser Lösung dann eine dem Gummi gleichende Substanz, während Zucker in Lösung bleibt. Die Pflanzenschleime hinterlassen in der Regel mehr Aschenbestandtheile als Gummi; sie können von denselben durch Coliren ihrer Lösung, Fällen mit Weingeist und Waschen mit salzsäurehaltigem Weingeist befreit werden; durch Weingeist werden sie in fibrinartigen Fäden, nicht in Flocken wie das Gummi gefällt. Die von der Asche befreiten Schleime sind $C_{12}H_{20}O_{10}$ zusammengesetzt. (Schmidt l. c.)

§. 302. Stärke, $C_6H_{10}O_5$. — Sie findet sich sehr verbreitet im Pflanzenreiche, im Marke der Bäume (Palmen), in den Samen (Getreidearten, Leguminosen, Kastanien, Eicheln), den Wurzeln, Zwiebeln, Knollen u. s. w. — Den ungefähren Gehalt einiger Substanzen an Stärke zeigt die folgende Tabelle (Krocker, Ann. 58, 212):

Weizenmehl	57 bis 67 Proc.	Buchweizenmehl	65 Proc.
Roggenmehl	54 „ 61 „	Bohnen	37 „
Gerste	38 „ 42 „	Erbsen	40 „
Mais	66 „ 67 „	Kartoffeln	16 bis 23 „
Reis	85 „ 86 „		

Zerriebene Kartoffeln werden auf einem Siebe unter fortwährend zufliessendem Wasser aufgerührt. Aus dem ablaufenden Wasser setzt sich die Stärke bald als eine ziemlich zusammenhängende Masse zu Boden, von welcher man die überstehende Flüssigkeit abgiesst und durch mehrmaliges Waschen mit kaltem Wasser die fremden Beimengungen entfernt. — In Wasser aufgequollener Weizen wird in Säcken unter Wasser so lange zerdrückt, als dieses noch milchig abläuft; es scheidet sich daraus beim Stehen die Stärke mit etwas Kleber ab, der sich in der überstehenden, nach einiger Zeit sauer werdenden Flüssigkeit wieder auflöst; nach dem Waschen mit kaltem Wasser wird die Stärke getrocknet. — Zur vollkommenen Reinigung wird die Stärke mit Alkohol, der 0,1 Proc. Kali enthält, ausgekocht und mit Alkohol und Aether gewaschen.

Unter dem Mikroskop erscheint die Stärke in kleinen, runden, ovalen, länglichen u. s. w. Körnchen, von verschiedener Grösse; diese Körnchen enthalten im Innern, aber nicht im Centrum, einen Kern, um welchen verschieden dichte Schichten concentrisch über einander gelagert sind (Fritzsche, Pogg. Ann. 32, 129). Die Grösse der Stärkemehlkörnchen ist sehr verschieden, am grössten sind die bei der Kartoffel 0,185 Mm., am kleinsten die von Chenopodium quinoa 0,002 Mm.; die Stärkekörner des Weizens sind etwa 0,05 Mm. lang (Payen). — Die Stärke ist weiss, ohne Geruch und Geschmack, an der Luft unveränderlich und besitzt das spec. Gew. 1,53.

Bei gewöhnlicher Temperatur hält die Stärke immer Wasser (12 bis 18 Proc.) mechanisch eingeschlossen, das bei 100° entweicht; bei etwa 160° wird sie in lösliches Dextrin verwandelt, beim Rösten entsteht Pyrodextrin und bei trockner Destillation liefert sie dieselben Producte wie Zucker.

In kaltem Wasser, Alkohol und Aether ist die Stärke unlöslich, in Wasser von 72° quillt sie bedeutend auf und bildet den sogenannten Kleister, ohne sich zu lösen, denn beim Abkühlen unter 0° gefriert das Wasser und die Stärke wird in Form kleiner Häute wieder

abgeschieden und beim Ausbreiten auf einem porösen Stein entzieht dieser dem Kleister nur das Wasser und lässt die Stärke zurück. Der Stärkekleister wird an der Luft durch Bildung von Milchsäure sauer und verhält sich beim Erhitzen auf 160° in zugeschmolzenen Röhren wie gegen verdünnte Schwefelsäure. — Der Stärkekleister wird von Jod intensiv blau gefärbt (Jodstärke, siehe unten), ebenso verhält sich das Filtrat von Kartoffelstärke, die mit kaltem Wasser zerrieben ist, aber nicht die Stärke aus Getreide, deren Körner so klein sind, dass sie beim Reiben nicht zerrissen werden. — Der Stärkekleister lenkt die Polarisationsebene nach rechts $[\alpha] = + 216^{0}$. Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure wird die Stärke zuerst desorganisirt, bleibt aber noch unlöslich, darauf geht sie in einen löslichen Zustand über, verwandelt sich dann in Dextrin und zuletzt in Traubenzucker. (Vergl. unten die von Musculus gewonnenen von diesen abweichenden Resultate.) — Erwärmt man unter fortwährendem Umrühren 30 Gr. Stärke, 15 Gr. Schwefelsäure und 300 Gr. Wasser im Wasserbade, so entsteht bei 70° ein Kleister, bei 90° ist die Masse vollkommen flüssig und filtrirbar geworden und erstarrt bei raschem Abkühlen nach einer Stunde zu einer Gallerte. Erhitzt man diese aufs Neue, so wird sie wieder dünnflüssiger, aber etwa $^{1}/_{10}$ widersteht hartnäckig der Verflüssigung bei zehnstündigem Erhitzen auf 100°, trocknet auf einem Filter gesammelt zu einer hornartigen Masse ein und bläut sich erst dann mit Jod, wenn man sie nach Zufügung von etwas Jodtinctur mit verdünnter Kalilauge behandelt und zuletzt mit Salpetersäure neutralisirt; wird die oben erwähnte Gallerte mit Alkohol gewaschen und getrocknet, so löst sie sich nicht mehr in Wasser und bildet mit heissem Wasser keinen Kleister. — Bei anhaltendem Erhitzen eines mit verdünnter Schwefelsäure vermischten Stärkekleisters auf 100° nimmt man die folgenden Erscheinungen wahr: Mit Jod entsteht anfangs noch eine blaue Färbung, die dann roth (nach 30 Minuten), darauf rothbraun (nach 105 Minuten), zuletzt gelblichbraun (nach 135 bis 435 Minuten) wird. Mit Weingeist entsteht anfangs ein starker Niederschlag, der mit der Dauer der Erhitzung immer schwächer wird, nach 75 Minuten nur noch als Trübung erscheint und nach 135 Minuten ganz verschwindet; während der zuerst (nach 5 Minuten) entstehende Niederschlag noch unlöslich in Wasser ist, werden die später sich bildenden immer löslicher darin. Das Rotationsvermögen nimmt immer ab $[\alpha] = + 216^{0}$ nach 10 Minuten, $[\alpha] = + 197^{0}$ nach 30 Minuten, $[\alpha] = + 143^{0}$ nach 105 Minuten, $[\alpha] = + 73^{0},7$ nach 315 Minuten und das Rotationsvermögen bleibt bei fortdauerndem Erhitzen unverändert. Aus dem zuletzt beobachteten Rotationsvermögen ergiebt sich, dass ausser Traubenzucker ($\mathrm{C}_6\mathrm{H}_{12}\mathrm{O}_6$, $[\alpha] = + 66^{0},3$) noch eine andere optisch wirksame und durch Säuren nicht mehr veränderliche Substanz sich bilden muss (Béchamp, Ann. de Chim. et de Phys. [3.] 48, 458. Ann. 100, 364).

Nach Musculus (Ann. de Chim. et de Phys. 1860, 60, 203) wird die Stärke durch Diastase und bei der ersten Einwirkung verdünnter Schwefelsäure zersetzt nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Stärke.}}{3\,\mathrm{C}_6\mathrm{H}_{10}\mathrm{O}_5} + 2\,\mathrm{H}_2\mathrm{O} = \underset{\text{Traubenzucker.}}{\mathrm{C}_6\mathrm{H}_{14}\mathrm{O}_7} + \underset{\text{Dextrin.}}{2\,\mathrm{C}_6\mathrm{H}_{10}\mathrm{O}_5}.$$

Dieses folgt aus nachstehenden Versuchen:

1. Diastase verwandelt das Dextrin nicht in Zucker; untersucht man daher das Product, welches aus dem Stärkekleister durch Diastase bei 70° bis 75° entstanden ist, wenn Jod keine Stärke mehr anzeigt, so findet man Zucker und Dextrin in dem Verhältniss 1 : 2; dasselbe Verhältniss zwischen beiden Substanzen wird auch immer dann gefun-

den, wenn die Einwirkung der Diastase noch vor Umänderung aller Stärke unterbrochen wird.

2. Sehr verdünnte Schwefelsäure verwandelt die Stärke schnell auf gleiche Weise; man findet, wenn Jod keine Stärke mehr erzeugt, Zucker und Dextrin wieder in dem Verhältniss 1 : 2 und bei fortgesetztem Kochen wird das Dextrin nur sehr langsam in Zucker übergeführt; ehe noch alle Stärke umgewandelt ist, besteht schon in der Flüssigkeit dasselbe Verhältniss zwischen Dextrin und Zucker.

Aus diesen Versuchen schliesst Musculus, dass bei Darstellung des Alkohols aus stärkemehlhaltigen Substanzen nur $^1/_3$ ihres Stärkemehls in Alkohol übergeführt wird. Dem widersprechen aber die Resultate, welche man in der Praxis bei der Branntweinbrennerei gewonnen hat, nach denen mindestens $^5/_6$ des Stärkemehls in den Kartoffeln oder Getreidearten als Alkohol erhalten werden (vergl. Otto, Landwirthschaftliche Gewerbe 1848, 374. Pistorius, Praktische Anleitung zum Branntweinbrennen 1841, 85). — Da nach obigen Versuchen die Diastase auf abgeschiedene Stärke in der That nur nach der gegebenen Gleichung einzuwirken scheint, so muss sie auf die Stärke, welche sich z. B. in der Kartoffel noch in Berührung mit Zellensubstanz u. s. w. befindet, anders einwirken, d. h. diese vollständig in Zucker überführen können.

Beim Zusammenreiben von 3 Th. Stärke und 2 Th. concentrirter Schwefelsäure entsteht eine weisse, durchscheinende Masse, die nach einer halben Stunde mit Alkohol zerrieben ein weisses Pulver von löslicher Stärke abscheidet. (Béchamp l. c.)

In Eisessig löst sich die Stärke bei anhaltendem Erhitzen auf 100° nicht, nach dem Waschen mit verdünntem Alkohol und Trocknen ist sie aber löslich in kaltem Wasser geworden. Mit gleichen Theilen Eisessig und Wasser auf 100° erhitzt, bildet sie zuerst Kleister und verflüssigt sich dann, geht also in die lösliche Stärke über. — Mit noch verdünnterer Essigsäure ebenso behandelt verwandelt sie sich zuletzt in Dextrin. (Béchamp l. c.)

Die concentrirteste Salpetersäure verwandelt die Stärke in der Kälte in Xyloidin; beim Kochen mit Salpetersäure entsteht Oxalsäure. Gleiche Theile Stärke und rauchende Salpetersäure mit zwei Theilen gewöhnlicher Salpetersäure vermischt und 24 Stunden oder länger bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen bilden eine flüssige Masse, aus der Alkohol lösliche Stärke fällt.

Mit einer Chlorzinklösung (3 Th. Wasser und 1 Th. geschmolzenes Chlorzink) bildet die Stärke ($^1/_{10}$ der Zinklösung) sogleich einen dicken Kleister, der in der Kälte nicht dünnflüssiger wird aber nach zehn- bis zwölfstündigem Erhitzen im Wasserbade sich filtriren lässt; durch Fällen und Waschen mit Alkohol erhält man dieselbe Modification der Stärke, die durch Alkalien hervorgebracht wird. Dampft man dagegen den mit Chlorzink gebildeten Kleister über freiem Feuer ein, so fällt nach drei- bis vierstündigem Kochen Alkohol lösliche Stärke, ohne dass sich zugleich Dextrin oder Zucker bilden. (Béchamp l. c.)

Eine sehr verdünnte Alkalilösung (2 Proc. Alkali enthaltend) bewirkt ein sehr bedeutendes Aufquellen der Stärke. Eine concentrirtere

Kalilauge bewirkt bei mehrstündigem Kochen ein Flüssigwerden des zuerst entstandenen Kleisters; Alkohol bringt darin einen starken Niederschlag hervor, der durch Waschen mit dieser Flüssigkeit nicht vom Alkali zu befreien ist; aber nach der Neutralisation mit Essigsäure entsteht auf Zusatz von Alkohol ein voluminöses Magma, das an Alkohol vollständig die essigsauren Salze abgiebt. In noch feuchtem Zustande oder getrocknet löst sich der Niederschlag nicht oder sehr unbedeutend in kaltem oder kochendem Wasser, sondern wird nur durchscheinend, ohne einen Kleister zu bilden, bläut sich mit Jodtinctur und besitzt das Rotationsvermögen $[\alpha] = + 211^0$. (Béchamp l. c.)

Stärke absorbirt in der Kälte langsam Fluorbor und wird flüssig.

Bei der Destillation mit Salzsäure und Braunstein geht unter anderen Producten Chloral über. (Städeler, Ann. 61, 101.)

Durch Brom wird der Stärkekleister gelb gefärbt. Mit Jod giebt er einen blauen Niederschlag von Jodstärke, welche eine schwache chemische Verbindung ist. Beim Kochen verschwindet die blaue Farbe, kommt aber beim Erkalten wieder zum Vorschein; bei anhaltendem Kochen wird das Jod vollständig verflüchtigt. Die blaue Farbe der Jodstärke verschwindet ebenfalls durch Alkohol, Kali, Schwefelwasserstoff, schweflige Säure, Chlor, Salpetersäure u. s. w.

In einer Lösung des basisch schwefelsauren Kupfers in Ammoniak quillt die Stärke auf, ohne sich zu lösen.

Der Stärkekleister giebt mit Kalk- und Barytwasser Niederschläge, die nach einiger Zeit elastisch und zähe werden, mit Bleizucker und Ammoniak einen Niederschlag ($2\,Є_6H_9PbΘ_5 + Pb_2Θ$?) und auch mit Gerbsäurelösung einen Niederschlag.

Lösliche Stärke, $Є_6H_{10}Θ_5$ (Béchamp, Ann. de Chim. et de Phys. [3.] 48, 458). — Sie bildet sich bei Behandlung der Stärke mit Chlorzink, (Diastase?), concentrirten und verdünnten Säuren (siehe oben). — Man lässt (Diastase? oder) verdünnte Schwefelsäure so lange auf Stärkekleister einwirken, bis Jod keine rein blaue sondern violette Färbung hervorbringt, sättigt dann die Schwefelsäure mit kohlensaurem Barium (oder unterbricht die Einwirkung der Diastase durch Aufkochen), fällt das Filtrat mit Alkohol, wäscht den Niederschlag mit derselben Flüssigkeit und trocknet ihn. — 5 Th. Stärke werden mit 20 Th. Eisessig 6 Stunden auf 100° im zugeschmolzenen Rohr erhitzt, der Inhalt auf einem Filter mit Alkohol gewaschen und dann getrocknet. — Es werden 3 Th. Stärke mit 2 Th. concentrirter Schwefelsäure in einem Mörser zerrieben; nach einer halben Stunde wird unter fortwährendem Reiben Alkohol zugesetzt und das sich bildende weisse Pulver mit Alkohol gewaschen.

Die mit Eisessig dargestellte lösliche Stärke gleicht nach dem Trocknen unter dem Mikroskop vollkommen der gewöhnlichen Stärke, die aus einer Lösung gefällte ist ein weisses Pulver; sie löst sich leicht in kaltem und heissem Wasser und die Lösung kann zum Syrup verdunstet werden, ohne dass sich etwas abscheidet, Weingeist fällt aus dieser Lösung die Stärke (weit leichter als Dextrin) in Flocken, die bald pulverig werden. — Die Lösung lenkt die Polarisationsebene nach rechts $[\alpha] = + 211^0$, und das Rotationsvermögen wird nicht beim

Stehen oder Erwärmen der Lösung verändert; Jod färbt die Lösung blau, Kalkwasser, Barytwasser und Gerbsäure bringen einen starken Niederschlag hervor.

Verdünnte Säuren (und Diastase?) verwandeln die lösliche Stärke in Dextrin.

Die aus der löslichen Stärke dargestellte Jodstärke ist nach dem Trocknen eine gummiartige, schwarzblaue, glänzende Masse, die sich in reinem Wasser mit blauer Farbe löst und durch vorsichtigen Zusatz von Weingeist oder von Salzsäure oder Schwefelsäure aus dieser Lösung gefällt werden kann.

Xyloidin, $\left.\begin{matrix}C_6H_9O_4\\NO_2\end{matrix}\right\}O$ (?). — Stärke löst sich in concentrirtester Salpetersäure in einigen Minuten ohne Gasentwickelung und Wasser fällt aus der Lösung Xyloidin als weisse körnige Masse (Braconnot 1833. Ann. de Chim. et de Phys. 52, 290). Aus 100 Th. Stärke werden 128 bis 130 Th. Xyloidin gewonnen. Nach dem Trocknen ist es ein weisses Pulver, unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und verdünnter Kalilauge, löslich in Salpetersäure, Essigsäure, Salzsäure, das bei 180° mit Heftigkeit unter Hinterlassung von Kohle verbrennt und durch einen Schlag detonirt. — Das Xyloidin entwickelt mit Eisenchlorür Stickoxyd und es bildet sich lösliche Stärke. (Béchamp, Ann. de Chim. et de Phys. [3.] 48, 458.)

§. 303. Inulin, $C_6H_{10}O_5$ (bei 100°). — Es findet sich in den Wurzelknollen der Georginen, der Alantwurzel, den Erdäpfeln, der Cichorienwurzel u. s. w. — Die zum Brei zerriebene Wurzel wird auf einem Haarsiebe mit fliessendem Wasser ausgewaschen, das aus der abgelaufenen Flüssigkeit beim Stehen sich abscheidende Inulin mit Wasser gewaschen und getrocknet. — Die Wurzel wird mit Wasser gekocht, die heisse Flüssigkeit colirt und bis zum Erscheinen einer Haut eingedampft, beim Erkalten scheidet sich das Inulin pulverförmig ab (Parnell, Ann. 39, 213). — Aus dem heiss bereiteten und ziemlich weit eingedampften wässrigen Auszug der Alantwurzel fällt Weingeist das Inulin. — Weisses, zartes Pulver, wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich, ohne damit einen Kleister zu bilden; Alkohol fällt es aus der wässrigen Lösung. — Die wässrige Lösung lenkt die Polarisationsebene nach links $[\alpha] = - 26^{\circ},1$. — Durch anhaltendes Kochen mit Wasser wird das Inulin in linksdrehenden Zucker verwandelt (Croockewit, Ann. 45, 184), der auch beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure (aber nicht bei Einwirkung der Diastase) entsteht. Dieser Zucker ist identisch mit dem Fruchtzucker, welcher einen Bestandtheil des modificirten Rohrzuckers ausmacht; er krystallisirt nicht und sein Rotationsvermögen nimmt beim Erwärmen der Lösung ab (Bouchardet, Compt. rend. 25, 274. Dubrunfaut, ibid. 42, 803). — Bei 190° wird das Inulin unter Schmelzung in eine süsslich schmeckende, leicht lösliche Substanz verwandelt (Pyro-Inulin); bei trockner Destillation geht braun gefärbte Essigsäure über. Jod färbt das Inulin vorübergehend gelb oder braun; rauchende Salpetersäure löst es, Wasser fällt jedoch die Lösung nicht wieder; beim Kochen mit Salpetersäure entsteht Oxalsäure (und Zuckersäure).

Kupfersalze, Silbersalze und Bleisalze werden in der Wärme bei Gegenwart von Ammoniak vom Inulin reducirt, wobei Ameisensäure entsteht.

In einer Lösung des basisch schwefelsauren Kupfers in Ammoniak löst sich das Inulin leicht auf.

Von Kalilauge wird das Inulin in der Kälte gelöst, Säuren fällen es wieder. Mit Ammoniak vermischte Inulinlösung wird durch Bleizucker gefällt, Kalkwasser, Barytwasser und Gerbsäure bringen keinen Niederschlag hervor.

§. 304. Lichenin (Moosstärke), $\Theta_6 H_{10} \Theta_5$. — Das Lichenin ist aus dem isländischen Moos und einigen Lichenarten dargestellt. — Zerhacktes isländisches Moos wird so lange mit kaltem Wasser, dem etwas Soda zugesetzt ist, extrahirt, als der Auszug noch bitter schmeckt, darauf mit Wasser ausgekocht und die beim Erkalten der heiss colirten Flüssigkeit sich abscheidende Gallerte getrocknet, die schwarz gefärbte Masse in heissem Wasser gelöst, filtrirt und mit Weingeist wieder gefällt (Berzelius, dessen Lehrbuch). — Das Lichenin ist in getrocknetem Zustande gelb, schwer zu pulvern, im Hydratzustande ohne Farbe, geruch- und geschmacklos; in kaltem Wasser quillt es auf, in heissem Wasser löst es sich vollständig und bildet einen dicken Schleim oder eine Gallerte, nach anhaltendem Kochen mit Wasser gelatinirt es nicht mehr, von verdünnter Schwefelsäure wird es in Zucker verwandelt, mit Salpetersäure bildet es Zuckersäure und Oxalsäure, von Jod wird es nur gelblich gefärbt. — Die wässrige Lösung wird von Bleiessig und Gerbsäure, aber nicht von Kalk- und Barytwasser gefällt.

§. 305. Dextrin, $\Theta_6 H_{10} \Theta_5$. — Dieses Product entsteht aus der Stärke durch Einwirkung höherer Temperatur, verdünnter Säuren und Diastase. — Auf einer Metallplatte wird Stärke so lange auf 160° erhitzt, bis sie anfängt sich zu färben (Leiocom). Stärkekleister wird mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, bis Jod keine blaue Färbung mehr hervorbringt; dann die Säure mit Kreide abgestumpft und das Filtrat verdunstet. — In einem mit Rührapparat versehenen und heizbaren Gefäss werden 25 bis 30 Th. geschrotenes Malz mit 400 Th. Wasser von 30° langsam auf 60° erwärmt, 100 Th. Stärkemehl zugefügt, unter fortwährendem Rühren die Temperatur etwa $\frac{1}{2}$ Stunde lang nahe bei 70° erhalten, bis die milchige Flüssigkeit klar und dünnflüssig geworden ist, dann die Wärme rasch auf 100° gesteigert, um die Wirksamkeit der Diastase aufzuheben, die Flüssigkeit klar abgezogen, filtrirt und im Wasserbade oder bei 110° zum Syrup eingedampft, wobei man den Schaum abschöpft. Beim Erkalten erstarrt die Masse zu einer Gallerte, die in dünnen Schichten in einer Trockenstube getrocknet wird. Zur vollkommenen Reinigung stellt man aus dem Dextrin eine concentrirte Lösung dar, fällt diese mit Weingeist (Zucker bleibt gelöst), löst den aus Stärke und Dextrin bestehenden Niederschlag in kaltem Wasser, filtrirt und fällt nochmals mit Weingeist (Payen und Persoz, Ann. de Chim. et de Phys. 53, 73). Sollte noch lösliche Stärke dem Dextrin anhängen, so kann man die wässrige Lösung partiell mit Weingeist fällen, die ersten flockigen Niederschläge enthalten die lösliche Stärke, zuletzt fällt Dextrin als syrupartige Masse.

Das getrocknete Dextrin gleicht dem arabischen Gummi, schon bei 125° bis 130° wird es gelblich und bei 225° beginnt es zu schmelzen; es löst sich leicht in Wasser und die Lösung wird beim Abdampfen syrupartig, löst sich auch in schwachem aber nicht in concen-

trirtem Weingeist; nach Anthon (Centralbl. 1860, 347) ist das Dextrin in Alkohol von 0,880 noch völlig unlöslich, löst sich aber in Weingeist von 0,910 schon in geringer Menge und in Alkohol von 0,950, besonders in der Wärme, bedeutend. — Die Lösung lenkt die Polarisationsebene nach rechts ab $[\alpha] = + 138^0,7$, wird nicht von Jod blau gefärbt, ist nicht gährungsfähig, wird von Barytwasser nicht gefällt, giebt aber mit einer Lösung des Baryts in Holzgeist einen Niederschlag; Bleizucker und Bleiessig fällen Dextrinlösung erst nach Zusatz von Ammoniak und der Niederschlag, $\text{€}_6 H_{10} \Theta_5, Pb_2 \Theta$, färbt sich bei 180^0. Mit kalischer Kupferlösung bildet das Dextrin in der Kälte eine blaue Flüssigkeit, aus welcher sich bei 85^0 Kupferoxydul abscheiden soll; wahrscheinlich wird diese Reduction nur von beigemengtem Zucker bewirkt. Von Salpetersäure wird das Dextrin in Oxalsäure, von verdünnter Schwefelsäure in Traubenzucker verwandelt. (Nach Musculus wirkt Diastase nicht auf Dextrin ein. Vergl. S. 586).

Das Dextrin wird als Nahrungsmittel, zum Appretiren in der Färberei, zum Leimen des Papiers u. s. w. angewandt.

(Lösliche Stärke und Dextrin sind zuweilen verwechselt, das Verhalten gegen Jod und Barytwasser unterscheidet sie leicht.)

§. 306. Diastase. — Die Umwandlung der Stärke in Zucker kann durch verschiedene Stoffe bewirkt werden, z. B. Speichel, pankreatischen Saft, in Umsetzung begriffene eiweissartige Stoffe; schon 1812 (Schweigger's Journ. 14, 389) wies Kirchhoff nach, dass der Kleber in den Getreidearten diese Umwandlung bewirke, und 1833 wurden von Saussure (Pogg. Ann. 32, 194) ähnliche Versuche angestellt. Um dieselbe Zeit zeigten Payen und Persoz (Ann. de Chim. et de Phys. 53, 73), dass beim Keimen der Getreidearten die Eiweissstoffe eine Umwandlung erlitten, welche sie vorzugsweise geeignet zur Zuckerbildung mache, und sie belegten die abgeschiedenen, mit dieser Eigenschaft begabten Stoffe mit dem Namen Diastase. — Gekeimte und geschrotene Gerste (Malz) lässt man einige Zeit mit kaltem Wasser stehen, presst sie dann aus, erwärmt die filtrirte Flüssigkeit auf 70^0, um eine stickstoffhaltige Substanz zu fällen, und versetzt die nochmals filtrirte Flüssigkeit mit Alkohol; der Niederschlag wird wieder in Wasser gelöst und noch einmal mit Weingeist gefällt. Die auf diese Art gewonnene sogenannte Diastase ist fest, weiss, amorph, löslich in Wasser und schwachem Weingeist, unlöslich in starkem Weingeist und geschmacklos; die wässrige Lösung ist neutral, wird leicht sauer und giebt mit Bleiessig keinen Niederschlag. Sie vermag 2000 Th. Stärkemehl bei 75^0 in Zucker (und Dextrin S. 586) zu verwandeln. Im feuchten Zustande zersetzt sie sich schnell bei 90^0.

§. 307. Cellulose, Holzfaser, $\text{€}_6 H_{10} \Theta_5$ oder $\text{€}_{12} H_{20} \Theta_{10}$. — Sie ist das Material, aus welchem die Zellenwände sämmtlicher Pflanzen bestehen (Payen, Ann. des Sciences naturelles 1839 und 1840). Sie findet sich in dem Mark, der Baumwolle und den jungen Pflanzentheilen in ziemlich reinem Zustande; in dem Holze zugleich mit fremdartigen Stoffen, die theils in der Zelle abgelagert sind, theils die Zellenwände durchdringen und die mannigfaltigen Cohäsionsverhältnisse des Holzes bedingen. — Nach Fremy (Jahresber. 1859, 537) besteht das Holzgewebe aus den Fasern, dem Zellgewebe und den eigentlichen Gefässen. — Zur Darstellung der Gefässe wird Holz mit verdünnter Kalilauge, dann mit Salzsäure von steigender Concentration, zuletzt mit rauchender behandelt, endlich mit kalter Schwefelsäure ausgezogen und das Rückständige mit Wasser, Weingeist

und Aether gewaschen; die übrigbleibende Substanz, Vasculose, ist unlöslich in concentrirten Säuren und Kupferoxyd-Ammoniak, löslich in concentrirter Kalilauge. — Zur Darstellung der Holzfaser werden Holzspähne mit concentrirter Kalilauge behandelt, worin sich die Markstrahlen und Gefässe lösen, bei Behandlung mit Wasser bleibt die Holzfaser zurück, die mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen wird. Diese Holzfasern, Fibrose, sind weiss und leicht verfilzbar, lösen sich in concentrirter Schwefelsäure, aber nicht in wässrigen Alkalien und in wässrigem Kupferoxyd-Ammoniak erst dann, wenn sie durch chemische Agentien verändert sind; in concentrirter Schwefelsäure löst sich die Fibrose ohne Dextrin zu bilden, denn Wasser fällt aus dieser Lösung eine durchscheinende, dicke Gallerte.

Zur Reindarstellung der Cellulose wendet man Leinwand, Baumwolle oder Hollundermark an, die man nach einander mit Wasser und sehr verdünnter Kalilauge auskocht, dann mit Chlorwasser behandelt, darauf wieder mit verdünnter Essigsäure, Alkohol, Aether und Wasser auskocht und endlich bei 100° trocknet.

Die Cellulose ist amorph, weiss, besitzt nach ihrer Abstammung verschiedene Cohäsion, hat ein spec. Gew. von etwa 1,5, löst sich nicht in Wasser, Alkohol, Aether, den Oelen verdünnter Säuren und kaum in den verdünnten Alkalien.

Viele Arten der Cellulose — die Bastfasern aller Pflanzen und das Utriculargewebe der Früchte — lösen sich in einer Auflösung des Kupferoxydhydrats in Ammoniak klar auf (frisch gefälltes und ausgewaschenes Kupferoxydhydrat wird in möglichst wenig concentrirtem Ammoniak gelöst). Aus dieser Lösung wird sie von Säuren, concentrirten Lösungen der Alkalisalze, Honig, Gummi und Zuckerlösung wieder amorph gefällt. Der Niederschlag gleicht im feuchten Zustande dem Thonerdehydrat, trocknet im Wasserbade zu einer hornartigen, durchscheinenden spröden Masse ein, löst sich in Salzsäure von solcher Verdünnung, dass Papier, Baumwolle u. s. w. sich nicht darin lösen, und wird von Jodkalium bei nachherigem Zusatz von Chlorwasser braun gefärbt; nach dem Trocknen nimmt er auf Zusatz von Jodtinctur eine violette oder weinrothe, nach Zusatz eines Tropfens Chlorzink oder concentrirter Schwefelsäure eine schön blaue Färbung an (Schweizer, Centralbl. 1858, 49. Schlossberger, Ann. 107, 23).

Nach Fremy (Jahresber. 1859, 530) löst sich das Mark der Bäume und die Holzfaser nicht in Kupferoxyd-Ammoniak, erhält aber diese Eigenschaft durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren (auch Essigsäure, Payen) oder Alkalien; das schwammige Gewebe der Champignons ist aber auch nach dem Kochen mit verdünnten Mineralsäuren unlöslich in Kupferoxyd-Ammoniak. Die erst nach der Behandlung mit chemischen Agentien in diesem Reagens löslich werdende Cellulose nennt er Paracellulose.

Die reine Cellulose ändert sich nicht an der Luft, aber in Berührung mit stickstoffhaltigen Stoffen, die wie Fermente wirken, verwest sie und liefert humusartige Verbindungen.

Beim Zusammenreiben der Cellulose (Papier z. B.) mit concentrirter Schwefelsäure, die man tropfenweise hinzufügt, entsteht eine wenig gefärbte, dicke Masse, dieselbe enthält eine sogenannte gepaarte Schwefelsäure und (Holz-?)Dextrin; wird nach dem Verdünnen mit Wasser gekocht, so entsteht Traubenzucker (Braconnot, Ann. de Chim. et de Phys. 12, 172). — Nach Béchamp (Ann. 100, 364) kann die in

concentrirter Schwefelsäure oder Salzsäure gelöste Cellulose daraus in Form einer gelatinösen in kaltem und heissem Wasser unlöslichen Masse abgeschieden werden; mit denselben Säuren in Berührung kann sie in eine in kaltem Wasser lösliche, optisch unwirksame Substanz verwandelt werden: lösliche Cellulose; unter Einfluss derselben Säuren endlich verwandelt sie sich in ein Cellulose-Dextrin, dessen Rotationsvermögen geringer ist, als das des aus Stärke dargestellten Dextrins; verdünnte Säuren verwandeln alle diese Producte in Zucker.

Papier einige Secunden in eine Mischung von 1 Vol. Schwefelsäure und $^1/_2$ Vol. Wasser bei einer 15° nicht übersteigenden Temperatur getaucht und dann mit Wasser und verdünntem Ammoniak ausgewaschen, verwandelt sich in vegetabilisches Pergament. Dieses gleicht fast vollständig dem thierischen Pergament, ist durchscheinend, besitzt weit grössere Cohäsion als gewöhnliches Papier, wird von Wasser in eine schlüpfrige Masse verwandelt und ändert sich beim Kochen mit demselben nicht, denn beim Trocknen erhält man es wieder mit seinen ursprünglichen Eigenschaften, bei Diffusionsversuchen und endosmotischen Untersuchungen lässt es sich wie thierische Haut gebrauchen. (Hofmann, Ann. 112, 243.) — Nach Ferwer (Centralbl. 1861, 190) besteht das Pergamentpapier grösstentheils aus unverändertem Papier, dessen Fasern von Amyloid — zwischen Stärke und Cellulose stehende Substanz — zusammengehalten werden. Das Amyloid entsteht, wenn in 30 Th. Schwefelsäure (4 Säure und 1 Wasser) 1 Th. Baumwolle getragen wird, welche sich nach $^1/_2$ Minute zu einer gallertartigen Masse, nach 15 Minuten zu einer Flüssigkeit von der Consistenz des Zuckersyrups gelöst hat; Wasser fällt daraus das Amyloid als flockig gelatinöse Masse, die sich gegen Säuren und Alkalien, Chlorzink und Kupferoxydammoniak wie Cellulose verhält, von Jodlösung blau gefärbt wird. Mit Wasser quillt das Amyloid kleisterähnlich auf, trocknet auf Glas gestrichen zu einer fest haftenden, dünnen, durchscheinenden Haut, lässt sich von Papier nach dem Trocknen leicht wieder ablösen, wird es aber aus seiner Lösung in Schwefelsäure unmittelbar auf die Pflanzenfaser durch Wasser gefällt, wie es bei der Darstellung des Pergamentpapiers geschieht, so bleibt es nach dem Trocknen untrennbar mit der Faser verbunden. Unter dem Mikroskop erkennt man auch die Fasern am Pergamentpapier, die mit einer dünnen durchsichtigen Haut überzogen sind; letztere färbt sich mit Jod blau.

Kochende Salzsäure verwandelt die Leinwand in ein feines Pulver, ohne die Zusammensetzung zu ändern. Sehr concentrirte Salzsäure löst die Cellulose leicht auf und Wasser fällt sie nach kurzer Zeit wieder heraus. Concentrirteste Salpetersäure oder ein Gemisch derselben mit concentrirter Schwefelsäure verwandeln die Cellulose in Pyroxylin; beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure entsteht Oxalsäure. — Chlor zersetzt die Cellulose bei Gegenwart von Wasser unter Kohlensäureentwickelung. — Jod färbt die Cellulose blau, nachdem sie vorher mit concentrirter Schwefelsäure oder Alkalien behandelt ist. — Fluorbor schwärzt die Cellulose sogleich. — Kalilauge verursacht ein Aufblähen der Cellulose und zerstört sie sehr langsam. Nach dem Erhitzen mit Kalihydrat auf 150° bis 190°, Lösen des Products in Wasser und Fällen mit Salzsäure ist die Cellulose in eine Substanz verwandelt, die sich in der Kälte in alkalihaltigem Wasser löst (Pelouze). Beim stärkeren Schmelzen mit Kalihydrat entwickeln sich Wasserstoff und

Holzgeist und im Rückstande ist oxalsaures oder ameisensaures, essigsaures und kohlensaures Kalium.

Baumwollene Gewebe ziehen sich zusammen, wenn sie in concentrirte Kalilauge oder Natronlauge getaucht werden (Mercer), nach dem Abpressen und Waschen mit absolutem Alkohol bleiben Verbindungen der Cellulose mit dem Alkali zurück, $[4(\Theta_6H_{10}\Theta_5), Na_2\Theta$ und $4(\Theta_6H_{10}\Theta_5), K_2\Theta]$, welchen alles Alkali durch Waschen mit reinem Wasser entzogen wird. (Gladstone, Journ. f. prakt. Chem. 56, 247.)

§. 308. Pyroxylin, Schiessbaumwolle. — Man versteht hierunter Verbindungen von verschiedener Zusammensetzung, die durch Einwirkung der concentrirtesten Salpetersäure, oder eines Gemisches derselben mit concentrirter Schwefelsäure, oder eines Gemisches von Salpeter und Schwefelsäure auf Baumwolle (oder andere Pflanzenfaser) gewonnen werden. Nach Béchamp (Ann. de Chim. et de Phys. [3.] 37, 207; 46, 338) gehören sie mit den Salpetersäureäthern in eine Classe und sind zusammengesetzt:

$$\left.\begin{matrix}\Theta_{12}H_{17}\Theta_7\\(N\Theta_2)_3\end{matrix}\right\}\Theta_3,\quad 2\left[\left.\begin{matrix}\Theta_{12}H_{16}\Theta_6\\(N\Theta_2)_4\end{matrix}\right\}\Theta_4\right]+H_2\Theta,\quad \left.\begin{matrix}\Theta_{12}H_{15}\Theta_5\\(N\Theta_2)_5\end{matrix}\right\}\Theta_5+H_2\Theta.$$

Baumwolle wird 12 bis 15 Minuten in die concentrirteste Salpetersäure getaucht, mit grossen Mengen Wasser ausgewaschen und nach Entfernung aller Säure bei möglichst niedriger Temperatur (unter 100°) getrocknet. — Vortheilhafter taucht man die Baumwolle in ein Gemisch von gleichen Theilen concentrirter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure, oder wendet auf 1 Th. Baumwolle eine aus 2 Th. Salpeter und 3 Th. concentrirter Schwefelsäure dargestellte Mischung an und wäscht nach 6 bis 10 Minuten dauernder Einwirkung mit vielem Wasser. — Wird die Baumwolle mit einer noch warmen Mischung der genannten Substanzen behandelt, so löst sie sich in Aetherweingeist (kann zur Darstellung des Collodions benutzt werden), ist die Mischung dagegen kalt angewandt, so löst sich die Schiessbaumwolle nicht in Aetherweingeist, erlangt aber diese Eigenschaft durch nochmaliges Eintauchen in die warme Säure.

Die so dargestellte Schiessbaumwolle scheint Pentanitropyroxylin und $\left.\begin{matrix}\Theta_{12}H_{15}\Theta_5\\(N\Theta_2)_5\end{matrix}\right\}\Theta_5+H_2\Theta$ zusammengesetzt zu sein, aus 100 Th. Baumwolle müssten dann 175 Th. Schiessbaumwolle entstehen, von verschiedenen Chemikern ist eine Zunahme von 100 auf 168 bis 176 Th. beobachtet. — Sie besitzt noch vollkommen das Ansehen der gewöhnlichen Baumwolle, ist unlöslich in Wasser, in Alkohol, in Aether, in Essigsäure und in verdünnter Salpetersäure; sie löst sich in rauchender Salpetersäure und wird durch Wasser oder concentrirte Schwefelsäure wieder aus dieser Lösung gefällt, ferner in Essigäther, Aceton und je nach der Darstellung (siehe oben) in einer Mischung von Alkohol und Aether.

Die Lösung in Aetherweingeist (2 Th. Schiessbaumwolle, 20 Th. Alkohol und 80 Th. Aether) ist durchsichtig, dickflüssig und lässt auf eine Fläche gestrichen eine feine, durchsichtige, feste, für Wasser undurchdringliche Haut. Man benutzt diese unter dem Namen Collodion bekannte Lösung in der Chirurgie und Photographie.

In kochender Salzsäure löst sie sich unter Chlorentwickelung, von Schwefelsäure, die mit 1 Mol. Wasser verdünnt ist, wird sie nicht ge-

löst, wenn man aber nach 24 Stunden die abgegossene und mit Wasser vermischte Säure destillirt, geht Salpetersäure über.

Die Schiessbaumwolle detonirt heftig beim Daraufschlagen mit einem harten Körper, explodirt beim Erwärmen, im Luftstrom zuweilen schon unter 100°, im verschlossenen Raum erst über 180° und liefert ein Gas, welches aus Kohlensäure, Kohlenoxyd, Stickoxyd, Stickstoff, Wasserdampf und brennbaren Gasen besteht. In trocknem Zustande zersetzt sie sich langsam unter Gewichtsabnahme bei 100°, im feuchten Zustande schon unter 100°. In verschlossenen Gefässen lange Zeit (13 Jahre) aufbewahrte Schiessbaumwolle kann sich in Oxalsäure und eine dem Gummi vollkommen gleichende Masse zerlegen (Hofmann, Ann. 115, 282). — Die Schiessbaumwolle wird zum Sprengen benutzt und man hat versucht sie statt des Schiesspulvers in Feuerwaffen anzuwenden. Obgleich die Schiessbaumwolle die Kugel mit derselben Kraft fortschleudert wie das vierfache Gewicht Schiesspulver, so hat sie doch die Stelle des letzteren bis jetzt nicht ersetzen können: ihre Darstellung ist mit zu grosser Gefahr verknüpft, sie zersetzt sich beim Aufbewahren und verliert an Wirksamkeit, sie verbrennt zu momentan und zerschmettert deshalb leicht die Waffen und ist endlich nicht so billig als Schiesspulver.

Die Lösung der Schiessbaumwolle in Aetherweingeist verflüssigt sich beim Einleiten von Ammoniakgas und liefert nach halbstündigem Durchleiten beim Eingiessen in ihr zwanzigfaches Volum Wasser einen weissen pulvrigen Niederschlag von Tetranitropyroxylin:

$$\left(\text{bei } 100^0 = 2\left[\left.\begin{matrix}\mathrm{C}_{12}\mathrm{H}_{16}\Theta_6\\(\mathrm{N}\Theta_2)_4\end{matrix}\right\}\Theta_4\right] + \mathrm{H}_2\Theta\right),$$

während salpetersaures Ammonium in Lösung bleibt. — Die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben, wie beim Pentanitropyroxylin, aber es entwickelt bis 145° oder 150° im Röhrchen erhitzt rothe Dämpfe und verpufft bei 158° mit Hinterlassung von Kohle. (Béchamp.)

Wässrige Kalilauge löst die Schiessbaumwolle. Unterbricht man die Einwirkung, wenn bei 60° bis 80° noch ein Theil der Schiessbaumwolle ungelöst ist, so liefert das Filtrat mit Säuren einen gelatinösen, noch verpuffenden und in kochendem Weingeist oder in kaltem Aetherweingeist löslichen Niederschlag; die Lösung desselben in Aetherweingeist wird von ammoniakalischer Bleizuckerlösung gefällt. Digerirt man aber die Schiessbaumwolle längere Zeit bei 50° bis 60° mit der Kalilauge, so tritt zuletzt Bräunung ein und die Lösung enthält vor dem Eintreten dieser Erscheinung Zucker; man braucht nur mit verdünnter Schwefelsäure zu neutralisiren, im Wasserbade einzudampfen und den Rückstand mit Weingeist auszuziehen, der dann beim Verdunsten gährungsfähigen Zucker liefert. (Béchamp.)

Alkoholische Kalilösung verhält sich zu einer Lösung der Schiessbaumwolle in Aetherweingeist ganz anders. Beim Vermischen wird das Collodion plötzlich flüssig und setzt dann ein gelatinöses Magma ab, das sich auf Zusatz von wenig Wasser zu einer dicken Masse ver-

einigt; dieselbe löst sich leicht in Wasser und setzt auf Zusatz von Essigsäure gallertartiges Trinitropyroxylin:

$$\left.\begin{matrix}C_{12}H_{17}O_7\\(NO_2)_3\end{matrix}\right\}O_3,$$

ab. — Nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen bei 100° bildet es gelbliche, harte, dem Gummi gleichende Stücke, ist unlöslich in Wasser und Aether; bildet mit starkem Weingeist eine filtrirbare, dünnflüssige Lösung und wird daraus durch Wasser nur langsam gefällt; es wird von kochender, nicht von kalter Essigsäure gelöst, ferner von rauchender Salpetersäure und von Alkalien, von heisser Salzsäure unter Chlorentwickelung und verpufft, ohne vorher rothe Dämpfe zu liefern, beim Erhitzen auf 165° in einem Rohr. (Béchamp.)

Eine Eisenchlorürlösung verwandelt das Pyroxylin langsam in der Kälte, rasch in der Wärme, wieder in Cellulose; wendet man das Pentanitropyroxylin (Schiessbaumwolle) an, so wird Baumwolle mit allen ihren Eigenschaften regenerirt.

Die Schiessbaumwolle wird mit einer Eisenchlorürlösung so lange auf 100° erwärmt, als sich noch Stickoxyd entwickelt, dann mit Wasser gewaschen, mit heisser verdünnter Salzsäure vom ausgeschiedenen Eisenoxyd befreit und wieder gewaschen; 100 Th. Schiessbaumwolle liefern 56,7 Th. Baumwolle.

Essigsaures Eisen(oxydul) bewirkt dieselbe Reduction, aber ohne Entwickelung von Stickoxyd, sondern aller Stickstoff findet sich als Ammoniak in Lösung.

Schwefelwasserstoff scheint die Lösung des Pentanitropyroxylin in Aetherweingeist unverändert zu lassen, in der Lösung des Tetranitropyroxylins scheidet sich langsam, in der des Trinitropyroxylins etwas schneller Schwefel ab. (Béchamp.)

§. 309. Tunicin, $C_6H_{10}O_5$. — Von C. Schmidt (Ann. 54, 318) wurde in den Ascidien (Ascidia mammillaris) eine der Cellulose gleichende Substanz von der durch obige Formel ausgedrückten Zusammensetzung entdeckt. Behandelt man den Sack der Ascidien mit Wasser, Alkohol, Aether, verdünnten Säuren und Alkalien, so bleibt ein klares, farbloses Gewebe grosser kernloser Zellen zurück. Nach Berthelot (Ann. de Chim. et de Phys. 1859, 56, 149) ist das Tunicin getrocknet eine weisse, durchscheinende, amorphe Masse, die unter dem Mikroskop fasrige Structur erkennen lässt; bei Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure und Jodsolution nimmt es eine bläuliche Färbung an. Mit verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure kann es ohne Veränderung zu erleiden gekocht werden. Beim Auflösen in concentrirter Schwefelsäure und Kochen der mit Wasser verdünnten Lösung entsteht Zucker. Fluorbor wirkt nicht auf das trockne Tunicin ein; im feuchten Zustande absorbirt es das Gas, verflüssigt sich und bildet mit Wasser eine Lösung, die Spuren Zucker zu enthalten scheint.

§. 310. Pectinstoffe. — Diese Verbindungen sind von verschiedenen Chemikern untersucht, ohne dass ihre Natur hinlänglich aufgeklärt worden wäre. — Frémy (Ann. 67, 257); ferner derselbe (Journ.

de Pharm. [2.] 26, 368), Braconnot (Ann. de Chim. et de Phys. 1825, 28, 173. 30, 96), Regnault (Journ. de Pharm. 24, 201), Chodnew (Ann. 51, 355), u. a.

In den unreifen Früchten und in einigen Wurzeln, z. B. in den Rüben, soll eine in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche und bis jetzt noch nicht isolirte, stickstofffreie Substanz vorkommen, Pectose genannt. Diese wird beim Reifen der Früchte oder durch Kochen mit verdünnten Säuren in eine in Wasser lösliche, neutrale Substanz, Pectin übergeführt, welche ihrerseits wieder durch länger dauernde Einwirkung der Säuren oder Alkalien in Parapectin, Metapectin, Pectosinsäure, Pectinsäure, Parapectinsäure und Metapectinsäure sich verwandeln soll; auch in überreifen Früchten findet sich Metapectinsäure.

Wegen der Unfähigkeit dieser Stoffe zu krystallisiren und der Schwierigkeit sie rein darzustellen, namentlich frei von Aschenbestandtheilen, hat man ihre Zusammensetzung noch nicht mit Sicherheit erforscht; vielleicht sind sie isomerisch (€ = 40 bis 45 Proc.; H = 4,5 bis 5,9 Proc.). Sie geben mit Wasser gummiartige Lösungen oder Gallerten, sind theilweise in Wasser löslich, in Weingeist und Aether alle unlöslich, sind geruchlos und geschmacklos, optisch unwirksam, werden bei 200^{0} zersetzt und liefern bei Behandlung mit Salpetersäure Schleimsäure (Frémy); die einzelnen Verbindungen entstehen aus den anderen durch Einwirkung der Säuren, Alkalien und eines eigenthümlichen Ferments, der Pectase.

Pectase. — Dieses Ferment kommt im löslichen Zustande in den Rüben, im unlöslichen in den sauren Früchten vor. Aus dem ausgepressten Safte der Rüben lässt es sich durch Weingeist fällen und ist dann unlöslich in Wasser geworden; bringt man diesen nicht krystallinischen Niederschlag in eine 30^{0} warme Pectinlösung, so wird das Pectin in eine in kaltem Wasser unlösliche Gallerte verwandelt. Der aus sauren Früchten (unreifen Aepfeln) gepresste Saft bringt keine Veränderung in einer Pectinlösung hervor, während der Pressrückstand sich wie Pectase verhält.

Beim Kochen mit Kalkmilch verwandelt sich die Pectase in Metapectinsäure.

Pectin. — Der filtrirte Saft reifer Birnen wird mit Oxalsäure vom Kalk, mit Gerbsäure von albuminartigen Stoffen befreit und dann mit Alkohol daraus Pectin gefällt, welches durch mehrmaliges Lösen in Wasser und Fällen mit Weingeist gereinigt wird. — Mit Wasser bildet das Pectin eine gummiartige Lösung. Das mit Alkohol aus einer verdünnten Lösung gefällte Pectin erscheint als Gallerte, das aus concentrirter Lösung abgeschiedene in Form von Fäden; die Lösung wird nicht von neutralem, dagegen von basisch essigsaurem Blei gefällt. Siedendes Wasser verwandelt es in Parapectin, heisse verdünnte Säuren in Metapectin, Alkalien bilden damit pectinsaure Salze und Pectase erzeugt daraus Pectosinsäure.

Parapectin. — Es entsteht bei mehrstündigem Kochen der Pectinlösung und unterscheidet sich von dem Pectin vorzüglich dadurch, dass es von neutralem essigsaurem Blei gefällt wird.

Metapectin. — Pectin oder Parapectin werden beim Kochen mit Säuren zu Metapectin, das Lackmus röthet, Chlorbarium färbt und mit Säuren in Wasser lösliche, in Alkohol unlösliche Verbindungen eingeht.

Pectosinsäure. — Pectase oder kalte verdünnte Lösungen der Alkalien oder kohlensauren Alkalien lässt man auf Pectinlösung einwirken; letztere bilden Salze der Pectosinsäure, die mit einer Säure zersetzt werden. — Sie ist unlöslich in säurehaltigem Wasser, schwer löslich in kaltem Wasser, löst sich aber beim Kochen mit demselben und scheidet sich beim Erkalten wieder gallertartig ab. — Längeres Kochen mit Wasser, andauernde Einwirkung der Pectase und überschüssige Alkalien verwandeln sie in Pectinsäure. Ihre Salze sind gallertartig.

Pectinsäure (nach Chodnew eine zweibasische Säure von der Zusammensetzung $C_{14}H_{22}O_{14}$, nach Frémy ebenfalls zweibasisch und $C_{16}H_{22}O_{15}$ zusammengesetzt). — Pectin kocht man lange mit Wasser oder lässt Pectase anhaltend damit in Berührung oder lässt Alkalien im Ueberschuss einwirken. Zerriebene und gut gewaschene Rüben kocht man mit verdünnter Salzsäure, die filtrirte pectinhaltige Flüssigkeit mit Sodalösung, wobei pectinsaures Natrium entsteht, und fällt mit Säuren aus dem Filtrat Pectinsäure. — In Wasser unlösliche Gallerte, die Lackmus röthet und zu einer durchsichtigen Masse eintrocknet. Wasser, in welchem geringe Mengen Alkalisalze enthalten sind, löst die Pectinsäure, siedende concentrirte Lösungen der Alkalien zersetzen sie und aus der Lösung fällen Säuren dann keine Pectinsäure mehr. Beim Kochen mit verdünnten Säuren sollen Humuskörper und Zucker entstehen (Chodnew), nach Anderen nur Metapectinsäure (Frémy). — Bei anhaltendem Kochen mit Wasser setzt sich die Pectinsäure zu zerfliesslicher Metapectinsäure um. — Die pectinsauren Salze sind gallertartig, die der Alkalien löslich in Wasser, die übrigen Niederschläge.

Parapectinsäure. — Sie entsteht bei mehrstündigem Kochen der Pectinsäure oder ihrer Salze mit Wasser. Sie ist löslich in Wasser, röthet Lackmus, bildet mit den Alkalien lösliche Salze und fällt Bleizuckerlösung.

Metapectinsäure. — Das Pectin geht in einigen Tagen beim Stehen seiner Lösung, rascher bei Gegenwart von Pectase, beim Kochen mit verdünnten starken Säuren und bei Einwirkung überschüssiger Alkalien in Metapectinsäure über. Dieselbe Säure entsteht beim längeren Stehen oder Kochen der Pectinsäure oder Parapectinsäure mit Wasser. — Zerriebene und ausgewaschene Runkelrüben kocht man eine Stunde mit Kalkmilch, versetzt die ausgepresste und zum Syrup verdampfte Flüssigkeit mit Alkohol, zerlegt das gefällte Calciumsalz mit Oxalsäure, neutralisirt die noch unreine Säure mit Ammoniak, fällt mit Bleizucker aus der Lösung Spuren von Farbstoff, Phosphorsäure u. s. w. und aus dem Filtrat mit Ammoniak metapectinsaures Blei, das mit Schwefelwasserstoff zerlegt wird. — Die Metapectinsäure ist leicht löslich in Wasser, wird durch Alkohol aus dieser Lösung nicht gefällt, bildet mit den Basen lösliche Salze und wird nur von basisch essigsaurem Blei gefällt; sie reducirt alkalische Kupferlösung und zersetzt sich bei anhaltendem Kochen mit Wasser.

§. 311. Apiin ($C_{12}H_{14}O_7$?). — Es wurde von Braconnot (Ann. de Chim. et de Phys. [3.] 9, 250) und v. Planta und Wallace (Ann. 74, 262) untersucht. — Frisches Petersilienkraut wird mit kochendem Wasser ausgesogen und die beim Erkalten des heissen Filtrats sich abscheidende grüne Gallerte mit kaltem Wasser gewaschen und im Wasserbade getrocknet. Das Pulver wird mit heissem Weingeist ausgezogen, der Weingeist nach Zusatz von etwas Wasser abdestillirt, der zurückbleibende Brei auf Leinwand gegossen, abgepresst und mit der Leinwand noch mehrere Mal in heissem Weingeist ausgepresst; endlich wird die zurückbleibende Masse wiederholt mit Aether ausgekocht und unter der Luftpumpe und im Wasserbade getrocknet. — Das Apiin ist ein farbloses, geruchloses und geschmackloses Pulver, das bei 180° schmilzt, beim Erkalten zu einer glasigen Masse erstarrt, bei 200° bis 210° anfängt sich zu zersetzen; es löst sich sehr schwer in kaltem, leicht in kochendem Wasser und erstarrt beim Erkalten der Lösung zu einer Gallerte; in kaltem Weingeist ist es ziemlich, in kochendem leicht, in Aether nicht löslich. Die Lösungen werden von Eisenvitriol blutroth gefärbt und in der weingeistigen Lösung erzeugt eine eben solche Bleizuckerlösung eine gelbe Fällung. Bei anhaltendem Kochen verliert die wässrige Lösung die Eigenschaft zu gelatiniren und beim Erkalten setzen sich Flocken ab, die eine Verbindung von Apiin mit Wasser zu sein scheinen. Aehnliche Erscheinungen treten beim Kochen mit verdünnten Säuren ein, die beim Erkalten sich abscheidenden weissen Flocken sind aber aus dem Apiin durch Abgabe von Wasser entstanden. — Alkalien lösen das Apiin mit orangerother Farbe, lassen es aber beim Kochen unverändert. — Mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure erhitzt, treten Kohlensäure, Ameisensäure und Essigsäure auf.

§. 312. Mit dem Namen Huminstoffe, Ulminstoffe, Huminsäure, Ulminsäure, Quellsäure, Quellsatzsäure u. s. w. bezeichnet man braune oder schwarze Substanzen, die sich in der Ackererde, dem Torf, vielen Quellwassern u. s. w. finden und die bei Einwirkung der Alkalien oder Säuren auf Cellulose, Stärke, Gummi, Zucker und andere Stoffe entstehen. — Die in der Natur sich findenden Humusstoffe bilden sich aus Pflanzen- und Thierstoffen, die dem Lebenseinflusse entzogen in immer einfachere Verbindungen, zuletzt in Kohlensäure, Wasser und Ammoniak zerfallen; sie erleiden fortwährend Zersetzung (Fäulniss und Verwesung), variiren deshalb immer in Zusammensetzung und Eigenschaften und können keineswegs als bestimmt charakterisirte Individuen angesehen werden. Auch die künstlich durch Einwirkung der Säuren oder Alkalien aus oben genannten Stoffen dargestellten Humusverbindungen besitzen je nach der Dauer der Einwirkung oder Concentration des Reagens verschiedene Eigenschaften und Zusammensetzung.

Hinsichtlich der Zusammensetzung lässt sich im Allgemeinen anführen, dass sie Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältniss zu enthalten scheinen, in welchem sie Wasser bilden, von beiden im Verhältniss zum Kohlenstoff aber weniger, als Cellulose, Zucker u. s. w. Sie sind stickstofffrei, absorbiren aber begierig Ammoniak. Hinsichtlich der Eigenschaften lässt sich anführen, dass sie braune oder schwarze, nicht krystallisirbare, nicht flüchtige Stoffe sind, die sich entweder in Wasser, oder in Alkalien und nicht in Wasser, oder endlich nicht in Alkalien und nicht in Wasser lösen.

Wegen des Reichthums eines fruchtbaren Bodens an Humussubstanzen hat man lange Zeit geglaubt, letztere dienten unmittelbar zur Ernährung der Pflanzen, sie werden jedoch nicht von den Pflanzen assimilirt, sondern üben nur dadurch Einfluss auf die Vegetation, dass sie die physikalischen Eigenschaften des Bodens vortheilhaft ändern, eine reichliche Kohlensäurequelle sind und Ammoniak aus der Luft condensiren.

Glucoside.

§. 313. Es finden sich im Pflanzenreich viele Stoffe, welche eine den Sacchariden ähnliche Constitution besitzen und bei gewissen Metamorphosen (bei Einwirkung von Säuren, Alkalien und Fermenten) unter Aufnahme von Wasser in Zucker und andere Stoffe zerfallen. Man hat sie Glucoside genannt. Denselben schliessen sich andere Verbindungen an, die unter denselben Verhältnissen eine ähnliche Spaltung erleiden, dabei aber keinen der früher beschriebenen Zucker, sondern verwandte Körper — Orcin, Betaorcin, Phloroglucin — liefern. — Man kann endlich mit grosser Wahrscheinlichkeit voraussagen, dass noch viele der sogenannten Bitterstoffe, Farbestoffe u. s. w. bei gründlicher Untersuchung als Glucoside oder ähnliche Verbindungen erkannt werden, wie es in neuerer Zeit schon so häufig der Fall gewesen ist.

Der bei Zersetzung der Glucoside auftretende Zucker ist in der Regel Traubenzucker, seltener sind andere Zuckerarten beobachtet, z. B. Quercitrinzucker (§. 289) bei Zersetzung des Quercitrins, Mannitan (§. 290) bei Zersetzung der Chinovasäure. — Zuweilen können aus einem Glucosid zwei verschiedene zuckerähnliche Stoffe dargestellt werden; z. B. aus dem Phloridzin das Phloretin und Traubenzucker und aus dem Phloretin die Phloretinsäure und Phloroglucin.

Die zugleich mit den Zuckern auftretenden Verbindungen gehören verschiedenen Classen an: Es sind Säuren — Benzoesäure aus dem Populin —, Alkohole — Saligenin aus dem Salicin —, Aldehyde — Benzaldehyd aus dem Amygdalin —, Nitrile — Blausäure aus dem Amygdalin —, oder Stoffe, über deren Constitution noch nichts Sicheres bekannt ist und die man unter den Namen Bitterstoffe, indifferente Stoffe u. s. w. zusammengefasst hat.

Zur Abscheidung der Glucoside aus den Pflanzen wendet man sehr ähnliche Methoden an, die darauf beruhen, dass sie in der Regel nicht von Metallsalzen — ausser vielleicht von basisch essigsaurem Blei — aus ihren Lösungen gefällt werden. Man versetzt deshalb den wässrigen oder weingeistigen Auszug der Pflanze mit Bleizucker, entfernt aus dem Filtrat mit Schwefelwasserstoff das Blei und verdunstet die wieder filtrirte Flüssigkeit; den dann bleibenden Rückstand oder die während des Verdunstens abgeschiedene Verbindung reinigt man durch Umkrystallisiren aus den geeigneten Lösungsmitteln, häufig unter Zusatz von Thierkohle. Nach Rochleder (Journ. f. prakt. Chem. 71, 414) fällt Thonerdehydrat viele dieser Stoffe, andere dagegen nicht, man kann es daher mit Vortheil zur Darstellung einzelner anwenden. Ein wässriges Decoct der Kastanienrinde z. B. mit Alaunlösung und etwas Ammoniak im Ueberschuss vermischt, giebt einen rehfarbenen Niederschlag; die davon abfiltrirte weingelbe Flüssigkeit liefert nach der Neutralisation mit wenig Essigsäure beim Eindampfen über freiem Feuer, zuletzt im Wasserbade einen Rückstand, der schwefelsaures Kalium und Ammonium, etwas essigsaures Ammonium und alles Aesculin enthält; derselbe wird mit wenig starkem Alkohol ausgekocht und das beim Verdunsten des Filtrats sich abscheidende Aesculin aus wenig Weingeist umkrystallisirt. Der Thonerdeniederschlag enthält die Gerbsäure, die durch Lösen des Niederschlags in verdünnter Essigsäure, Fällen des Filtrats mit Bleizucker und Zersetzen des Niederschlags mit Schwefelwasserstoff abgeschieden wird.

Zur Zersetzung der Glucoside bedient man sich verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure, der Alkalien und Fermente (Emulsin). Dasselbe Glucosid kann bei Einwirkung verschiedener Reagentien auf verschiedene Weise zerlegt werden;

so giebt Salicin mit Emulsin Zucker und Saligenin, mit Säuren Zucker und Saliretin. Rochleder (Journ. f. prakt. Chem. 72, 385) führt in Beziehung hierauf das Folgende an: Während Aesculin gleich gut durch Schwefelsäure und Salzsäure (und auch durch Emulsin) zerlegt wird, kann Saponin dreimal 48 Stunden mit verdünnter Schwefelsäure im Wasserbade ohne bedeutende Zersetzung erwärmt werden, wird dagegen von Salzsäure in einigen Minuten zerlegt. Amygdalin und Aesculin geben mit Barytwasser gekocht keinen Zucker; Thujin liefert beim Kochen mit Barytwasser in einer Wasserstoffatmosphäre krystallisirten, mit Salzsäure und Schwefelsäure nicht krystallisirbaren Zucker; Ononin giebt bei Behandlung mit Schwefelsäure Zucker, bei Behandlung mit einem Alkali keinen Zucker. Zur Zerlegung der Glucoside mit Salzsäure verfährt er wie folgt: Die Substanz wird in einem Kolben mit möglichst schwacher Salzsäure übergossen und im Wasserbade oder Chlorcalciumbade erhitzt, nachdem die Luft durch Kohlensäure ersetzt und der Kolben mit einem Kühlapparat verbunden ist. Nach beendigter Zersetzung lässt man im Kohlensäurestrome erkalten, sammelt ein etwa ausgeschiedenes Product auf einem Filter, versetzt die Flüssigkeit mit kohlensaurem Blei so lange Aufbrausen erfolgt, bringt auf ein Wasserbad und fügt chemisch reines Bleiweiss hinzu. Die Masse wäscht man auf einem Filter sorgfältig aus, bringt in kleinen Portionen feuchtes phosphorsaures Silber zum Filtrat, bis der Niederschlag bei längerem Umrühren noch gelblich bleibt, filtrirt wieder, setzt zum Filtrat eine kleine Menge Bleiweiss und erwärmt unter Umrühren im Wasserbade, bis der Niederschlag rehfarben wird, worauf man unter Umrühren erkalten lässt. Das Filtrat wird mit Schwefelwasserstoff von etwas Blei befreit und liefert beim Verdunsten farblosen Zucker.

§. 314. Amygdalin, $\mathrm{C_{20}H_{27}NO_{11} + 3H_2O}$. — Es wurde 1830 von Robiquet und Boutron-Charlard in den bitteren Mandeln entdeckt und von Liebig und Wöhler (Ann. 22, 1) genauer untersucht. — Ausser in den bitteren Mandeln findet es sich in vielen anderen Pflanzen, wahrscheinlich in allen, die bei der Destillation mit Wasser Blausäure liefern, z. B. den Kirschlorbeerblättern, den jungen Trieben mehrerer Prunus- und Sorbusarten (Wicke, Ann. 79, 79; 81, 241). — Bittere Mandeln werden durch Auspressen vom fetten Oel befreit, der Presskuchen wird mehrere Mal mit starkem Weingeist ausgekocht, von den Auszügen der Weingeist abdestillirt, das Amygdalin nach dem Erkalten mit Aether ausgefällt und durch Abpressen zwischen Papier und Waschen mit Aether vom anhängenden Oel befreit; endlich wird es noch aus Weingeist umkrystallisirt. Die Ausbeute beträgt $1\frac{1}{2}$ bis 3 Proc. der bitteren Mandeln. — Das Amygdalin krystallisirt aus wässriger Lösung in durchsichtigen, ziemlich grossen Krystallen, die $3\,\mathrm{H_2O}$ enthalten, von welchen $\mathrm{H_2O}$ über Schwefelsäure, die übrigen $2\,\mathrm{H_2O}$ zwischen 100° und 120° entweichen; das aus Weingeist (80 Proc.) krystallisirte Amygdalin enthält nur $2\,\mathrm{H_2O}$; nach dem Entwässern bei 120° färbt es sich bei 160° schwach, verliert aber bei anhaltendem Erhitzen selbst bis 180° kaum am Gewicht; es ist in Wasser und kochendem Alkohol leicht, in kaltem absolutem Alkohol wenig, in Aether nicht löslich; die Lösung lenkt die Polarisationsebene nach links ab, $[\alpha] = -35°{,}5$.

Das Amygdalin zerlegt sich mit verdünnten Säuren oder in Berührung mit Wasser und Emulsin in Bittermandelöl, Blausäure und Zucker:

$$\underset{}{\mathrm{C_{20}H_{27}NO_{11}}} + 2\,\mathrm{H_2O} = \underset{\text{Bittermandelöl.}}{\mathrm{C_7H_6O}} + \underset{\text{Blausäure.}}{\mathrm{CNH}} + \underset{\text{Zucker.}}{2\,\mathrm{C_6H_{12}O_6}}.$$

Mit Braunstein und Schwefelsäure oder verdünnter Salpetersäure treten dieselben Producte und ausserdem Benzoesäure, Ameisensäure, Kohlensäure und Ammoniak auf. Die Lösung des Amygdalins in rauchender Salzsäure färbt sich gelb, scheidet Humusstoffe ab und enthält dann Salmiak und Mandelsäure.

Beim gelinden Erwärmen mit gepulvertem kaustischem Baryt entwickelt sich ein angenehm riechendes Oel und Ammoniak. — Beim Kochen mit wässrigen Alkalien entsteht unter Ammoniakentwickelung Amygdalinsäure:

$$\underset{\text{Amygdalin.}}{C_{20}H_{27}NO_{11}} + H_2O = \underset{\text{Amygdalinsäure.}}{C_{20}H_{26}O_{12}} + NH_3.$$

Die Amygdalinsäure kann als ein Glucosid des Bittermandelöls und der Ameisensäure betrachtet werden.

Amygdalinsäure, $C_{20}H_{26}O_{12}$ (Liebig und Wöhler l. c.). — Amygdalin wird so lange mit Barytwasser gekocht, als sich noch Ammoniak entwickelt, der überschüssige Baryt mit Kohlensäure gefällt und das Bariumsalz der Amygdalinsäure mit Schwefelsäure zerlegt. — Die Lösung der Amygdalinsäure trocknet im Wasserbade zum Syrup ein, der beim längeren Verweilen an einem warmen Orte Spuren von Krystallisation zeigt; seine Lösung lenkt die Polarisationsebene nach links, $[\alpha] = -40^0,2$. Die Amygdalinsäure ist zerfliesslich, löst sich nicht in absolutem Alkohol und Aether. — Das Bariumsalz, $C_{20}H_{25}BaO_{12}$, das Calcium- und Zinksalz sind gummig, das Bleisalz ist ein weisser Niederschlag.

§. 315. Salicin, $C_{13}H_{18}O_7$. — Es wurde 1830 von Leroux entdeckt und namentlich von Piria (Ann. 30, 151; 56, 35) untersucht. Es findet sich in den Rinden der Weiden und Pappeln, im Castoreum (Wöhler, Ann. 67, 360) und wahrscheinlich in den Pflanzen, welche bei der Destillation Salicylaldehyd liefern (z. B. den Spiräaarten). — Weidenrinde wird mit heissem Wasser ausgezogen, der concentrirte Extract 24 Stunden mit Bleiglätte digerirt und das Filtrat zum Syrup verdunstet. Das nach einigen Tagen angeschossene Salicin wird durch Umkrystallisiren gereinigt (Duflos, Ann. 8, 200). — Das Salicin besteht aus weissen glänzenden Blättchen von 1,43 spec. Gew. bei 26^0, die in etwa 3,5 Th. Wasser, weniger in Alkohol, nicht in Aether und Terpentinöl löslich sind, bei 120^0 schmelzen und sich über 200^0 zersetzen, wobei Salicylaldehyd und brenzliche Producte auftreten. Seine Lösung schmeckt bitter und lenkt die Polarisationsebene nach links, $[\alpha] = -55^0,8$. Die wässrige Lösung wird nicht durch Leim, Gerbsäure, neutrales und basisch essigsaures Blei gefällt, giebt aber in der Wärme nach Zusatz von etwas Ammoniak mit Bleizucker einen Niederschlag.

Das Salicin giebt mit concentrirter Schwefelsäure eine rothe Lösung, welche sich auf Zusatz von Wasser entfärbt und eine sogenannte gepaarte Schwefelsäure enthalten soll; beim Erwärmen mit der Säure scheidet sich ein Harz ab (Saliretin?). Emulsin oder Speichel zerlegen das Salicin in Saligenin und Zucker:

$$C_{13}H_{18}O_7 + H_2O = \underset{\text{Saligenin.}}{C_7H_8O_2} + \underset{\text{Zucker.}}{C_6H_{12}O_6}.$$

Verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure zerlegen es in der Wärme in Saliretin und Zucker. Verdünnte Salpetersäure bildet dagegen in der Kälte Helicin:

$$C_{13}H_{18}O_7 + O = H_2O + \underset{\text{Helicin.}}{C_{13}H_{16}O_7}.$$

Beim Kochen mit Salpetersäure entsteht zuerst Nitrosalicylsäure (Anilotinsäure nach Piria), dann Pikrinsäure. Beim Kochen mit Bleisuperoxyd oder Braunstein und Schwefelsäure bildet sich Ameisensäure, mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure ausserdem noch Salicylaldehyd. — Das Salicin wird durch kochende Kalilauge nicht zersetzt, liefert aber mit schmelzendem Kalihydrat unter Wasserstoffentwickelung Salicylsäure und Oxalsäure; bei der Destillation mit Kalk gehen Phenylalkohol und Salicylaldehyd über.

Mit Chlor entstehen Substitutionsproducte, mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium Chloranil.

Die Chlorsubstitute werden von Emulsin in Zucker und Chlorsubstitute des Saligenins zerlegt.

Chlorsalicin, $C_{13}H_{17}ClO_7 + 2H_2O$. — In einen Brei aus 1 Th. Salicin und 4 Th. Wasser wird Chlor geleitet; nach erfolgter Lösung scheidet sich das Chlorsalicin ab. — Lange Nadeln, die in Wasser und Alkohol, aber nicht in Aether löslich sind.

Bichlorsalicin, $C_{13}H_{16}Cl_2O_7 + H_2O$, bildet sich bei Behandlung der vorigen Verbindung mit Chlor und krystallisirt in langen seideglänzenden Nadeln, welche kaum in Aether, wenig in kochendem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol löslich sind.

Trichlorsalicin, $C_{13}H_{15}Cl_3O_7 + H_2O$. — Durch das Gemisch des Bichlorsalicins mit heissem Wasser wird Chlorgas geleitet und die entstehende Salzsäure durch hineingelegte Marmorstücke gebunden. Das gebildete gelbe Pulver wird mit Aether gewaschen und aus Weingeist umkrystallisirt. — Kleine gelbliche Nadeln, welche sich über 100° zersetzen.

Helicin, $C_{13}H_{16}O_7$ (Glucosid des Salicylaldehyds) (Piria, Ann. 56, 64). — In einem offenen Gefässe lässt man eine Mischung von 1 Th. Salicin mit 10 Th. verdünnter Salpetersäure stehen; nach etwa 24 Stunden ist eine gelbe, nach Salicylaldehyd riechende Lösung entstanden, aus der sich bald Krystalle von Helicin absetzen, die mit Wasser gewaschen werden. — Sehr kleine, weisse, zu Bündeln vereinigte Nadeln, bei 8° in etwa 64 Th., in der Siedhitze schon in einer geringen Menge Wasser, leichter in Alkohol, nicht in Aether löslich. Das Helicin enthält Krystallwasser ($4C_{13}H_{16}O_7 + 3H_2O$), welches bei 100° entweicht, worauf es bei 175° schmilzt, beim Erkalten wieder krystallinisch erstarrt, bei längerem Erhitzen Salicylaldehyd entwickelt und dann nach dem Erkalten lange flüssig bleibt. Das Helicin wird durch Emulsin, Hefe und verdünnte Säuren in Salicylaldehyd und Zucker zerlegt:

$$C_{13}H_{16}O_7 + H_2O = \underset{\text{Salicylaldehyd.}}{C_7H_6O_2} + \underset{\text{Zucker.}}{C_6H_{12}O_6}.$$

Beim Kochen mit Alkalien entsteht salicyligsaures Kalium. Von concentrirter Schwefelsäure wird es gelöst und Wasser fällt aus der Lösung Salicylaldehyd.

Wird durch das mit Wasser zum Brei angerührte Helicin Chlorgas geleitet, so entsteht Chlorhelicin, $C_{13}H_{15}ClO_7$, das aus heissem Wasser in kleinen, weissen Nadeln anschiesst, sich kaum in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser und Alkohol löst und sich gegen Säuren, Alkalien und Emulsin wie das Helicin verhält. — Die weingeistige Lösung des Helicins setzt beim Einleiten von Chlorgas eine weisse, körnige, der Stärke ähnliche Substanz ab, die gleiche Zusammensetzung mit dem Chlorhelicin besitzt, aber nicht in Wasser, kaum in heissem Alkohol löslich ist und mit Säuren, Alkalien und Emulsin behandelt weder Zucker noch Chlorsalicylaldehyd liefert.

Bei Anwendung des Broms erhält man das Bromhelicin, $C_{13}H_{15}BrO_7 + H_2O$, welches dem Chlorhelicin in den Eigenschaften sehr gleicht.

Helicoidin, $2(C_{26}H_{34}O_{14}) + 3H_2O$. — Bei Behandlung des Salicins mit sehr verdünnter Salpetersäure entsteht zuweilen statt Helicin diese Verbindung, die aus heissem Wasser in Nadeln krystallisirt, sich mit Säuren in Zucker, Salicylaldehyd und Saliretin, mit Emulsin in Zucker, Salicylaldehyd und Saligenin zerlegt und deshalb als eine Verbindung von Helicin mit Salicin betrachtet werden kann:

$$\underset{\text{Helicoidin.}}{C_{26}H_{34}O_{14}} = \underset{\text{Helicin.}}{C_{13}H_{16}O_7} + \underset{\text{Salicin.}}{C_{13}H_{18}O_7}.$$

§. 316. Populin, $C_{20}H_{22}O_8 + 2H_2O$. — Es wurde 1830 von Braconnot in der Rinde und den Blättern von Populus tremula entdeckt und von Piria (Ann. 96, 375) genauer untersucht. — Die Rinde oder Blätter zieht man mit heissem Wasser aus, fällt mit basisch essigsaurem Blei, verdunstet das Filtrat zum Syrup und reinigt das abgeschiedene Populin durch Umkrystallisiren aus (etwa 160 Th.) kochendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle. — Es bildet eine leichte, weisse, aus äusserst feinen Nadeln bestehende Masse, löst sich bei 9° in 1896 Th. Wasser, weit leichter in kochendem Wasser und Alkohol, kaum in Aether. Bei 100° verliert es das Krystallwasser, bei 180° schmilzt es und erstarrt beim Erkalten zu einer glasigen Masse, bei 220° zersetzt es sich unter Bräunung.

Das Helicin wird beim Kochen mit Barytwasser oder Kalkmilch in Benzoesäure und Salicin zerlegt:

$$C_{20}H_{22}O_8 + H_2O = \underset{\text{Benzoesäure.}}{C_7H_6O_2} + \underset{\text{Salicin.}}{C_{13}H_{18}O_7}.$$

Weingeistiges Ammoniak bewirkt bei 100° im zugeschmolzenen Rohr Zersetzung in Salicin, Benzamid und Benzoeäther.

Emulsin ist ohne Einwirkung darauf. Verdünnte Säuren zerlegen es beim Kochen in Benzoesäure, Saliretin und Zucker, bei der Destillation mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure geht Salicylaldehyd über und beim Kochen mit Salpetersäure entstehen Nitrobenzoesäure, Pikrinsäure und Oxalsäure.

Beim Auflösen des Populins in kalter Salpetersäure von 1,30 spec. Gew. entsteht Benzohelicin, $C_{20}H_{20}O_8$, das in seideglänzenden, zu

Büscheln vereinigten Nadeln anschiesst, von Emulsin nicht angegriffen wird, beim Kochen mit Magnesia in Benzoesäure und Helicin und von Säuren und Alkalien in Benzoesäure, Salicylaldehyd und Zucker zerlegt wird:

$$C_{20}H_{20}O_8 + 2H_2O = C_7H_6O_2 + C_7H_6O_2 + C_6H_{12}O_6.$$

Benzoesäure. Salicylaldehyd. Zucker.

In den Knospen von Populus nigra und dilatata findet sich nach Hallwachs (Ann. 101, 372) ein Stoff, dessen procentische Zusammensetzung der empirischen Formel $C_{13}H_{14}O_5$ entspricht. — Die Pappelknospen werden nach dem Zerstossen mit Kalkwasser ausgekocht und die auf $^1/_3$ eingedampfte Flüssigkeit mit Salzsäure angesäuert; der nach 12 Stunden abgesetzte Niederschlag wird wiederholt mit heissem Wasser ausgezogen, das beim Erkalten der Lösung sich Abscheidende wieder in heissem Wasser gelöst, mit Bleizucker gefällt, der Niederschlag in Wasser vertheilt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt und siedendheiss vom Schwefelblei abfiltrirt. — Die in Rede stehende Substanz scheidet sich beim Erkalten in weissen, geschmacklosen, schwach riechenden, atlasglänzenden Blättchen ab, die in 1998 Th. kaltem Wasser, 44 Th. Aether bei 20°, leicht in heissem Wasser, Alkohol und den Alkalien löslich sind, bei 180° schmelzen, über 200° sich zersetzen und beim Erhitzen auf dem Platinblech aromatisch riechende Dämpfe entwickeln; die heisse, wässrige Lösung reagirt stark sauer. — Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit rein strohgelber Farbe, die auf Zusatz einer Spur Salpetersäure in Carmoisin übergeht; concentrirte Salpetersäure erzeugt Pikrinsäure. Nach dem Erhitzen mit verdünnter Salzsäure oder Barytwasser findet man in der Lösung Zucker.

§. 317. Phillyrin, $2(C_{27}H_{34}O_{11}) + 3H_2O$. — Es wurde von Carponcelli (Ann. 24, 242) in der Rinde von Phillyrea latifolia entdeckt und von Bertagnini (Ann. 92, 109) und de Luca (Ann. 118, 124) untersucht. — Die Rinde wird mit Wasser ausgekocht, der Auszug mit Bleioxyd behandelt und das Filtrat verdunstet, aus welchem sich das Phillyrin in Krystallen abscheidet. — Geschmacklose Krystalle, die sich wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser und in Alkohol, nicht in Aether lösen, bei 100° das Krystallwasser verlieren, bei 160° zu einer klaren Flüssigkeit schmelzen, welche bei 200° röthlich wird, bei 250° brenzliche Producte entwickelt und bei 280° eine voluminöse Kohle hinterlässt; das geschmolzene Phillyrin zersplittert beim Erkalten in durchsichtige Stücke. Alkalien wirken nicht auf das Phillyrin ein, von Säuren und bei der Milchsäuregährung (nicht von Hefe und Emulsin) wird es in Phillygenin und Zucker zerlegt:

$$C_{27}H_{34}O_{11} + H_2O = C_{21}H_{24}O_6 + C_6H_{12}O_6.$$

Phillygenin. Zucker.

Concentrirte Schwefelsäure löst es mit violetter Farbe.

Von verdünnter Salpetersäure wird das Phillyrin in gelbe, seideartige Krystalle verwandelt, bei Anwendung concentrirterer Säure entsteht ein in Körnern sich abscheidendes Product und beim Kochen mit der concentrirten Säure wird Oxalsäure und eine in gelben Blättchen krystallisirende Substanz erhalten. Chlor und Brom bilden mit dem Phillyrin Substitutionsproducte, die sich gegen Säuren und Fermente wie das Phillyrin verhalten.

Metallsalze fällen die Lösung des Phillyrins nicht.

Phillygenin, $Є_{21}H_{24}\Theta_6$. — Weisse, perlglänzende Krystalle, nicht in kaltem, wenig in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether und auch in den Alkalien löslich; sie werden von concentrirter Schwefelsäure roth gefärbt, von verdünnteren Säuren nicht merklich verändert. Das Phillygenin schmilzt ohne Zersetzung.

Bertagnini und de Luca zeigen das Vorhandensein folgender Verbindungen an:

Dichlorphillyrin:
$Є_{27}H_{32}Cl_2\Theta_{11}$.
Dibromphillyrin:
$Є_{27}H_{32}Br_2\Theta_{11}$.
Nitrophillyrin:
$Є_{27}H_{33}(N\Theta_2)\Theta_{11}$.
Dinitrophillyrin:
$Є_{27}H_{32}(N\Theta_2)_2\Theta_{11}$.
Chlornitrophillyrin:
$Є_{27}H_{32}Cl(N\Theta_2)\Theta_{11}$.
Bromnitrophillyrin:
$Є_{27}H_{32}Br(N\Theta_2)\Theta_{11}$.

Dichlorphillygenin:
$Є_{21}H_{22}Cl_2\Theta_6$.
Dibromphillygenin:
$Є_{21}H_{22}Br_2\Theta_6$.
Nitrophillygenin:
$Є_{21}H_{23}(N\Theta_2)\Theta_6$.
Dinitrophillygenin:
$Є_{21}H_{22}(N\Theta_2)_2\Theta_6$.
Chlornitrophillygenin:
$Є_{21}H_{22}Cl(N\Theta_2)\Theta_6$.
Bromnitrophillygenin:
$Є_{21}H_{22}Br(N\Theta_2)\Theta_6$.

§. 318. Datiscin, $Є_{21}H_{22}\Theta_{12}$ (?). — Es findet sich in der Datisca cannabina aus Lahore, wo diese Pflanze zum Gelbfärben benutzt wird; es wurde schon 1816 von Braconnot entdeckt und 1856 von Stenhouse (Ann. 98, 167) untersucht. — Die zerkleinerte Wurzel wird mit Holzgeist ausgezogen, der nach Abdestilliren des Holzgeistes bleibende Syrup mit dem halben Volum heissem Wasser vermischt und die von der harzartigen Substanz abgegossene Flüssigkeit langsam verdunstet. Das sich abscheidende unreine Datiscin wird zwischen Papier gepresst, in Alkohol gelöst, die Lösung mit Wasser vermischt und die von gefälltem Harz abgegossene Flüssigkeit zur Krystallisation gebracht; durch mehrmalige Wiederholung dieser Operation gewinnt man reines Datiscin. — Aus Alkohol krystallisirt das Datiscin in farblosen, kleinen, seideglänzenden, zu Gruppen vereinigten Nadeln, aus heissem Wasser in glänzenden Blättchen; es löst sich leicht in kaltem und heissem Alkohol, wenig in Aether und kaltem Wasser, etwas mehr in heissem Wasser; bei etwa 180° schmilzt es, verkohlt in höherer Temperatur und liefert, in einem Luftstrome erhitzt, ein Sublimat in geringer Menge. Das Datiscin schmeckt bitter, reagirt nicht auf Lackmus, löst sich in Alkalien mit tiefgelber Farbe, wird durch Säuren aus den Lösungen wieder gefällt und giebt in wässriger Lösung mit Bleizucker und Zinnchlorid gelbe, mit Kupfersalzen grünliche, mit Eisenchlorid bräunlichgrüne Niederschläge.

Bei anhaltendem Kochen mit Wasser, in kürzerer Zeit beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure oder concentrirter Kalilauge zerlegt sich das Datiscin in Zucker und Datiscetin:

$$Є_{21}H_{22}\Theta_{12} = \underset{\text{Datiscetin.}}{Є_{15}H_{10}\Theta_6} + \underset{\text{Zucker.}}{Є_6H_{12}\Theta_6}.$$

Vom Zucker wurden 37,8 bis 41,6 Proc. erhalten, obige Gleichung verlangt 38,6 Proc.

Datiscetin, $C_{15}H_{10}O_6$ (?). — Farblose Nadeln, die sich leicht in Alkohol und Aether, kaum in Wasser lösen, geschmacklos sind, beim Erhitzen schmelzen, beim Erkalten wieder krystallinisch erstarren und in höherer Temperatur theilweise sublimiren. Das Datiscetin löst sich in alkalischen Flüssigkeiten, wird durch Säuren wieder gefällt und giebt in alkoholischer Lösung mit Bleizucker einen schön gelb gefärbten Niederschlag, $C_{15}H_8Pb_2O_6$.

Datiscin und Datiscetin liefern beim Erhitzen mit sehr verdünnter Salpetersäure Nitrosalicylsäure, mit concentrirterer Säure Pikrinsäure, bei Destillation mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure ein nach salicyliger Säure riechendes und mit Eisenchlorid sich purpurroth färbendes Destillat, beim Schmelzen mit Kalihydrat unter Wasserstoffentwickelung Salicylsäure.

§. 319. Arbutin, $2(C_{12}H_{16}O_7) + H_2O$. — Von Kawalier (Ann. 84, 356) in den Blättern von Arctostaphylos uva ursi entdeckt und später noch von Strecker (Ann. 107, 228) untersucht.

Der mit heissem Wasser bereitete Auszug der Blätter wird mit Bleizucker gefällt, die filtrirte Flüssigkeit in einer Retorte verdunstet, mit Schwefelwasserstoff vom Blei befreit und die vom Schwefelblei filtrirte Flüssigkeit zum Syrup verdunstet, woraus sich beim Stehen das Arbutin abscheidet; es wird durch Abpressen und Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt. — Das Arbutin krystallisirt in farblosen, zu Büscheln vereinigten, langen, nadelförmigen Krystallen, schmeckt bitter, löst sich in Wasser, Alkohol und Aether und die neutral reagirenden Lösungen fällen nicht die Metallsalze. Bei 100° verliert das Arbutin Krystallwasser und schmilzt in höherer Temperatur. Es wird von Emulsinlösung oder beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Zucker und Hydrochinon (Arctuvin Kawalier's) zerlegt:

$$C_{12}H_{16}O_7 + H_2O = \underset{\text{Hydrochinon.}}{C_6H_6O_2} + \underset{\text{Zucker.}}{C_6H_{12}O_6}.$$

Das Arbutin liefert mit Braunstein und Schwefelsäure Chinon und Ameisensäure, die wässrige Lösung färbt sich beim Einleiten von Chlor gelb oder roth und scheidet Krystalle von Mono- oder Bichlorchinon ab; ähnlich verhält sie sich gegen Brom und liefert dabei unter anderen Producten Krystalle, die noch Zucker enthalten. Salpetersäure bildet eine in goldglänzenden Nadeln krystallisirte Substanz, Binitroarbutin, $C_{12}H_{14}(NO_2)_2O_7$, welche in Alkohol und Wasser, wenig in Aether löslich ist, in Kali sich mit tief rother Farbe löst und beim Kochen mit Säuren in Zucker und Binitrohydrochinon zerfällt.

Arbutin, $C_{12}H_{16}O_7$, und Salicin, $C_{13}H_{18}O_7$, könnten homologe Substanzen sein; aus ihrer Zersetzung mit Emulsin:

$$C_{12}H_{16}O_7 + H_2O = \underset{\text{Hydrochinon.}}{C_6H_6O_2} + C_6H_{12}O_6,$$

$$C_{13}H_{18}O_7 + H_2O = \underset{\text{Saligenin.}}{C_7H_8O_2} + C_6H_{12}O_6,$$

würde dann folgen, dass auch Hydrochinon und Saligenin homologe Verbindungen wären, welches aber wegen der grossen Verschiedenheit vieler Deri-

vate dieser Verbindungen nicht wahrscheinlich ist. (Vergl. Strecker, Ann. 107, 228.)

§. 320. Phloridzin, $C_{21}H_{24}O_{10} + 2H_2O$. — Es wurde 1835 von Koninck (Ann. 15, 75 und 258) in der Rinde der Aepfel-, Birnen-, Pflaumen- und Kirschbäume entdeckt, und zwar in grösster Menge in der Wurzelrinde. Später wurde es vorzüglich von Stass (Ann. 30, 192), Roser (Ann. 74, 178) und Hlasiwetz (Ann. 96, 118) untersucht. — Die Rinde wird mit kochendem Wasser, oder besser mit schwachem Alkohol bei 50° bis 60° ausgezogen und das aus dem wässrigen Extract beim Erkalten, aus dem weingeistigen nach Entfernung des Weingeistes herausfallende Phloridzin durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt.

Das Phloridzin krystallisirt aus einer concentrirten Auflösung in weissen, seideartigen, feinen Nadeln, aus einer verdünnten in platten Nadeln, schmeckt bitter, hinterher süsslich, löst sich kaum in kaltem, in jeder Menge in kochendem Wasser, leicht in Weingeist, kaum in Aether. Die weingeistige Lösung lenkt die Polarisationsebene nach links, $[\alpha] = -40°$. Bei 100° verliert es das Krystallwasser, schmilzt zwischen 106° und 109°, wird bei 130° wieder fest, bei 160° wieder flüssig und färbt sich bei 200° unter Zersetzung roth; das bis auf 130° erhitzte Phloridzin ist weniger löslich in Wasser geworden, und scheidet sich daraus amorph ab, nimmt aber allmälig seine ursprünglichen Eigenschaften wieder an.

Das Phloridzin löst sich in der Kälte in verdünnter Salpetersäure und wird allmälig in Kohlensäure, Oxalsäure und Nitrophloretin übergeführt. — Bei anhaltendem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure zerlegt es sich in Phloretin und Zucker:

$$C_{21}H_{24}O_{10} + H_2O = \underset{\text{Phloretin.}}{C_{15}H_{14}O_5} + \underset{\text{Zucker.}}{C_6H_{12}O_6}.$$

Brom verwandelt das mit Aether übergossene Phloridzin in Quadribromphloretin.

In den Alkalien löst sich das Phloridzin unverändert. Es absorbirt Ammoniak und das Product färbt sich an feuchter Luft orangeroth und zuletzt tief blau (siehe Phloridzein). — In der überschüssigen wässrigen Phloridzinlösung bringt basisch essigsaures Blei einen weissen Niederschlag, $C_{21}H_{24}O_{10}, 3Pb_2O$, hervor; auch beim Vermischen der Lösungen des Phloridzins und Baryts in Holzgeist entsteht ein Niederschlag.

Rufin, $C_{21}H_{20}O_8$ (Mulder, Journ. f. prakt. Chem. 17, 300). — Das einige Zeit auf 235° erhitzte Phloridzin giebt $2H_2O$ ab und verwandelt sich in eine rothe, harzige Substanz, die sich kaum in Aether, leicht mit gelber Farbe in Alkohol und unter Entfärbung in kochendem Wasser löst; diese Lösung wird beim Erkalten milchig.

Phloridzein, $C_{21}H_{30}N_2O_{13}$ (Stass l. c.). — Es bildet sich bei gleichzeitiger Einwirkung des Ammoniaks und feuchter Luft auf Phloridzin nach der Gleichung:

$$C_{21}H_{24}O_{10} + 2NH_3 + 3O = C_{21}H_{30}N_2O_{13}.$$

Das Product der Einwirkung, ein dicker, fast schwarzer Syrup, wird von aufgelöstem Ammoniak über Schwefelsäure im Vacuum befreit, dann in Alkohol vertheilt, das darin Unlösliche mit starkem Alkohol gewaschen, in wenig Wasser gelöst und mit Alkohol, der mit etwas Essigsäure versetzt ist, das Phloridzein gefällt. — Es ist roth, amorph, leicht in kochendem Wasser, kaum in Alkohol und Aether löslich, zersetzt sich in der Hitze und wird von den fixen Alkalien in eine bräunliche Masse verwandelt. Mit Ammoniak geht es eine blaue, nicht krystallisirende, in Wasser leicht lösliche Verbindung ein, welche wie oben angeführt bei Einwirkung des Ammoniaks und feuchter Luft auf Phloridzin sich bildet. Durch reducirende Substanzen — Schwefelwasserstoff, kalische Zinn(oxydul)lösung — wird die blaue Farbe zerstört, an der Luft erscheint sie allmälig wieder. Thonerdehydrat entfärbt die Lösung und färbt sich blau, Eisen, Zink, Blei und Silbersalze werden mit blauer Farbe gefällt.

Phloretin, $C_{15}H_{14}\Theta_5$ (Stass l. c.). — Beim Erhitzen der Phloridzinlösung mit verdünnten Säuren auf 80° bis 90° scheidet sich Phloretin ab; zur vollständigen Zersetzung ist sehr lange Digestion erforderlich. — Kleine, weisse Blättchen, die süss schmecken, kaum in kaltem, sehr wenig in kochendem Wasser und Aether, in allen Verhältnissen in Alkohol und heisser Essigsäure löslich sind; sie schmelzen bei 180° und zersetzen sich in höherer Temperatur. Von concentrirter Schwefelsäure werden sie unverändert gelöst, von Salpetersäure in Nitrophloretin verwandelt. In Alkalien löst sich das Phloretin leicht und die Lösungen absorbiren an der Luft Sauerstoff; beim Einkochen einer kalischen Lösung des Phloretins zerlegt es sich in Phloretinsäure und Phloroglucin (Hlasiwetz):

$$C_{15}H_{14}\Theta_5 + H_2\Theta = \underset{\text{Phloretinsäure.}}{C_9H_{10}\Theta_3} + \underset{\text{Phloroglucin.}}{C_6H_6\Theta_3}.$$

In Ammoniakgas erhitzt sich das Phloretin, wird flüssig und zuletzt in eine feste, nicht krystallinische Substanz übergeführt; in concentrirtem Ammoniak löst sich das Phloretin und nach einigen Augenblicken scheiden sich glänzende gelbe Körner einer Ammoniakverbindung aus, die an der Luft das Ammoniak verlieren und deren Lösung Blei-, Silber-, Kupfer- und andere Metallsalze fällt.

Chlor und Brom werden leicht von Phloretin unter Bildung krystallisirter Verbindungen absorbirt. Uebergiesst man Phloretin mit Aether und setzt bei äusserer Abkühlung Brom hinzu, so lange dessen Farbe noch verschwindet, so entsteht ein Gemenge von Tri- und Quadribromphloretin, das bei mehrmaliger Behandlung mit Brom bei gelinder Erwärmung, die letzte Verbindung rein liefert. — Das Quadribromphloretin, $C_{15}H_{10}Br_4\Theta_5$, wird zur Reinigung aus der Lösung in kochendem Alkohol mit Wasser gefällt und aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Es besteht aus gelblichen Nadeln, welche zwischen 205° bis 210° schmelzen und sich unter Aufschäumen zersetzen, nicht in kochendem Wasser, wenig in kochendem Alkohol, ziemlich leicht in Aether löslich sind. Natronlauge und Ammoniak lösen es mit gelber Farbe, die ammoniakalische Lösung färbt sich nach einiger Zeit braun;

Kalkwasser färbt es beim Kochen violett und scheidet eine gleich gefärbte amorphe Substanz ab. — Das Phloretin bildet beim Erwärmen mit Brom im grossen Ueberschuss ein Harz, dem kochendes Wasser mehrere Bromsubstitutionsproducte des Phloroglucins entzieht. (Hesse und Schmidt.)

Nitrophloretin, $\text{Є}_{15}H_{13}(N\Theta_2)\Theta_5$ (Stass l. c.). — Concentrirte Salpetersäure zersetzt das Phloridzin oder Phloretin augenblicklich unter Entwickelung von Stickoxyd und Kohlensäure und Bildung von Oxalsäure und Nitrophloretin, das nach dem Auswaschen mit Wasser in Alkalien gelöst und durch Säuren aus der Lösung wieder gefällt wird. — Es ist amorph, flohfarben, nicht in Wasser und verdünnten Säuren, dagegen in Alkohol und den Alkalien löslich und zersetzt sich bei 150°.

§. 321. Phloroglucin, $\text{Є}_6H_6\Theta_3$. — Es wurde von Hlasiwetz 1855 (Ann. 96, 118) aus dem Phloridzin und 1860 (Ann. 112, 96) aus dem Quercitrin erhalten. — Phloretin (15 Gr.) wird in Kalilauge (200 Cc. von 1,25 spec. Gew.) gelöst und kochend bis zum dicken Brei eingedampft; die aufgelöste Masse wird mit Kohlensäure behandelt, wieder verdunstet und dem Rückstande mit Weingeist phloretinsaures Kalium entzogen; das in Weingeist Unlösliche wird mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt, im Wasserbade zur Trockne gebracht und mit starkem Alkohol ausgekocht, der beim Verdunsten Phloroglucin hinterlässt, das man aus Wasser umkrystallisirt. — Aus dem Quercetin bildet es sich gleichfalls beim Schmelzen mit Kalihydrat. — Stark süss schmeckende Krystalle, die aus Aether wasserfrei, aus Wasser mit 2 Mol. Krystallwasser anschiessen und in ihrem Verhalten gegen Lösungsmittel, Metallsalze, Alkalien, Ammoniak und Chlorkalk ganz dem Orcin gleichen. Die wasserhaltigen Krystalle verwittern in der Wärme, verlieren bei 100° dasselbe vollständig ohne Zersetzung, färben sich in etwas höherer Temperatur, schmelzen bei etwa 220°, erstarren beim Erkalten wieder krystallinisch und sublimiren beim stärkeren Erhitzen theilweise. Sie reduciren eine Kupferlösung wie Traubenzucker. Beim allmäligen Zusatz von Brom zu einer concentrirten wässrigen Phloroglucinlösung scheidet sich Tribromphloroglucin, $\text{Є}_6H_3Br_3\Theta_3 + 3H_2\Theta$, in prismatischen Krystallen ab, die bei 100° das Krystallwasser verlieren.

Nach Hesse und Schmidt verharzt das Phloretin, wenn es mit überschüssigem Brom behandelt wird, und kochendes Wasser nimmt daraus eine Substanz auf, die beim Erkalten in feinen Prismen anschiesst; die ammoniakalische Lösung dieser Prismen ist braun, färbt sich an der Luft purpurviolett und zuletzt wieder braun. Die durch fractionirte Krystallisation erhaltenen Producte lieferten bei der Analyse Zahlen, die zwischen $\text{Є}_6H_5Br\Theta_3$ und $\text{Є}_6H_3Br_3\Theta_3$ liegen.

§. 322. Die Verbindungen Quercitrin, Luteolin, Rhamnin und Thujin stehen nach Hlasiwetz (Ann. 112, 107) in sehr naher Beziehung zu einander oder sind zum Theil gar identisch.

Für das Quercitrin sind verschiedene Formeln gegeben, welche fast dieselbe procentische Zusammensetzung erfordern, aber bei der Zerlegung mit Säuren verschiedene Mengen Zucker liefern.

1. $C_{29}H_{30}O_{17}$. — Aus dem Quercitron:

$$\underset{}{C_{29}H_{30}O_{17}} = \underset{\text{Zucker.}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Quercetin.}}{C_{23}H_{16}O_{10}} + H_2O.$$

Die Formel verlangt 27,6 Zucker ($C_6H_{12}O_6$), gefunden wurden 27,8 (Hlasiwetz l. c.).

2. $C_{35}H_{36}O_{20}$. — Aus dem Quercitron (Rigaud, Ann. 90, 283) und Capparis spinosa (Hlasiwetz l. c.):

$$C_{35}H_{36}O_{20} = \underset{\text{Zucker.}}{2\,C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Quercetin.}}{C_{23}H_{16}O_{10}} + H_2O.$$

Die Formel verlangt 46,3 Zucker, gefunden wurden 44,9.

3. $C_{41}H_{46}O_{25}$. — Aus Kastanienblättern:

$$C_{41}H_{46}O_{25} + 3\,H_2O = \underset{\text{Zucker.}}{3\,C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Quercetin.}}{C_{13}H_{16}O_{10}}.$$

Die Formel verlangt 57,5 Zucker, gefunden wurden 56,3 (Rochleder, Ann. 112, 113).

Rhamnin und Rhamnetin besitzen dieselbe Zusammensetzung, aber, so weit aus den vorliegenden Untersuchungen geschlossen werden kann, nicht dieselben Eigenschaften wie Quercitrin und Quercetin. Die Menge des bei der Zersetzung des Rhamnins mit verdünnnter Säure auftretenden Zuckers ist nicht ermittelt.

Thujin und Thujetin sollen nach Hlasiwetz dieselbe Zusammensetzung und fast vollkommen dieselben Eigenschaften wie Quercitrin und Quercetin besitzen. Von dem bei der Zersetzung des Thujins auftretenden Zucker ist angegeben, dass er verschieden vom Quercitrinzucker ist (Rochleder, Ann. 112, 108). Nach Rochleder und Kawalier (Journ. f. prakt. Chem. 74, 8) ist die Formel des Thujins $C_{20}H_{22}O_{12}$ und des Thujetins $C_{14}H_{14}O_8$ und die Zersetzung mit Säuren erfolgt nach der Gleichung:

$$C_{20}H_{22}O_{12} + 2\,H_2O = C_{14}H_{14}O_8 + C_6H_{12}O_6,$$

welche 68,3 Thujetin und 39,6 Zucker verlangt, gefunden wurden 66,8 Thujetin und 40,5 Zucker.

Das Thujetin besitzt auch eine ganz andere procentische Zusammensetzung als das Quercetin (Thujin: $C = 54,2$; $H = 4,3$. Quercetin: $C = 59,3$; $H = 4,1$); eine von Rochleder und Kawalier Thujetinsäure genannte Verbindung scheint dagegen isomerisch mit dem Quercetin.

Das Luteolin endlich ist kein Glucosid, scheint aber identisch mit einem Product $C_{29}H_{20}O_{12}$ zu sein, welches Hlasiwetz beim Erhitzen des Quercetins mit Kalihydrat, behufs der Darstellung der Quercetinsäure erhielt.

Quercitrin. — Es wurde von Chevreul in der Rinde von Quercus tinctoria, die unter dem Namen Quercitron in den Handel gebracht und zum Gelbfärben benutzt wird, entdeckt. Es findet sich

ferner in der Ruta graveolens (Rutin oder Rutinsäure. Weiss, Bornträger, Ann. 53, 385), in den chinesischen Gelbbeeren, den unentwickelten Blüthenknospen von Sophora japonica (Stein, Journ. f. prakt. Chem. 58, 399), in den Kappern, den Blüthenknospen von Capparis spinosa (Rochleder und Hlasiwetz, Ann. 82, 197) und in den Blättern und Blüthen der Rosskastanie (Rochleder, Journ. f. prakt. Chem. 77, 34) (im Hopfen, Wagner, Jahresber. 1859, 585).

Das Quercitron wird mit gewöhnlichem Weingeist extrahirt, die Flüssigkeit mit Leim ausgefällt, vom Niederschlage abfiltrirt und durch Destillation grösstentheils vom Weingeist befreit, wobei von Zeit zu Zeit etwas Wasser zugefügt wird; beim langsamen Verdunsten des letzten Weingeistes im Wasserbade krystallisirt das Quercitrin heraus, das durch Lösen in Weingeist und Fällen mit Wasser vollständig gereinigt wird. — Quercitron wird zwei Mal mit siedendem Wasser ausgezogen, worauf die colirte Flüssigkeit beim Erkalten Quercitrin abscheidet; die hiervon getrennte Flüssigkeit setzt beim Erwärmen im Wasserbade nach Zusatz von Salzsäure Quercetin ab. — Das Quercitrin bildet ein gelbes Krystallpulver, das sich in 4 bis 5 Th. Weingeist, in 425 Th. kochendem, kaum in kaltem Wasser, wenig in Aether, leicht in heisser Essigsäure, verdünntem Ammoniak und Natronlauge löst; beim Erhitzen schmilzt es, färbt sich dunkler und wird grösstentheils zerstört. — Die wässrige und alkoholische Lösung geben auch bei sehr starker Verdünnung mit Eisenchlorid eine dunkelgrüne Färbung; die ammoniakalische Lösung färbt sich an der Luft dunkelbraun. Bleizucker, essigsaures Kupfer und Zinnchlorür fällen die Lösung. Concentrirte Salpetersäure zersetzt das Quercitrin mit Heftigkeit unter Bildung von Oxalsäure.

Säuren zerlegen das Quercitrin in Quercetin und Quercitrinzucker (§. 289). (Vergl. oben.) — (Das krystallisirte Quercitrin enthält Krystallwasser, welches bei 100° nur unvollständig, nahe beim Schmelzpunkte vollständig entweicht:

$$\mathrm{C_{35}H_{36}O_{20} + 3H_2O;\quad C_{29}H_{30}O_{17} + 2H_2O;}$$
$$\text{bei } 100^0 = \mathrm{C_{35}H_{36}O_{20} + H_2O;\quad 2(C_{29}H_{30}O_{17}) + H_2O.)}$$

Quercetin, $\mathrm{C_{23}H_{16}O_{10} + H_2O}$ (Rigaud, Hlasiwetz). — Das mit verdünnten Säuren aus dem Quercitrin abgeschiedene Quercetin ist nach dem Auswaschen und Trocknen ein citronengelbes, aus durchsichtigen mikroskopischen Nadeln bestehendes Pulver, das wenig in heissem Wasser, leicht in Weingeist und heisser Essigsäure löslich ist, auch in verdünnten Alkalien sich leicht auflöst und durch Säuren wieder gefällt wird; die ammoniakalische Lösung färbt sich an der Luft immer dunkler. Beim Erhitzen schmilzt es und liefert zwischen 230° und 250° grosse gelbe Nadeln von wasserfreiem Quercetin, gemengt mit Zersetzungsproducten; bei 200° entweicht das Krystallwasser noch nicht vollständig. Eisenchlorid bringt in der Quercetinlösung eine grüne Färbung hervor.

Beim Schmelzen mit Kalihydrat zerlegt es sich in Phloroglucin und Quercetinsäure:

$$\mathrm{C_{23}H_{16}O_{10} + H_2O = \underset{\text{Phloroglucin.}}{C_6H_6O_3} + \underset{\text{Quercetinsäure.}}{C_{17}H_{12}O_8}.}$$

Gleichzeitig entsteht ein dritter Körper, $\mathrm{C_{29}H_{20}O_{12}}$.

Quercetinsäure, $2(C_{17}H_{12}O_8) + 7H_2O$ (Hlasiwetz, Ann. 112, 96). — In eine heisse sehr concentrirte Lösung von 3 Th. Kalihydrat trägt man 1 Th. Quercetin und dampft ein, bis eine auf einem Uhrglas im Wasser gelöste Probe an den Rändern schnell dunkelroth und von Salzsäure nicht mehr flockig gefällt wird; es wird dann sogleich Wasser zugefügt und die roth werdende Lösung mit Salzsäure neutralisirt, worauf nach einigen Stunden sich manchmal eine flockige Substanz ($C_{29}H_{20}O_{12}$) abscheidet. Das zur Trockne gebrachte Filtrat wird mit Alkohol ausgezogen, der Weingeist abdestillirt und der Rückstand wieder in Wasser gelöst, aus welcher Lösung Bleizucker das Bleisalz der Quercetinsäure fällt, während Phloroglucin in der Lösung bleibt. — Der Bleiniederschlag der Quercetinsäure wird mit Schwefelwasserstoff zerlegt, die wässrige Lösung im Wasserstoffstrome auf ein kleines Volum verdampft und die nach einigen Tagen erhaltenen braunen Krystalle aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. — Die Quercetinsäure krystallisirt in feinen, seideglänzenden Nadeln, löst sich leicht in Alkohol, Aether und kochendem Wasser, wenig in kaltem Wasser, schmeckt schwach sauer und etwas adstringirend. Die Krystalle verwittern in der Wärme, verlieren bei 120° bis 130° das Krystallwasser und sublimiren beim Erhitzen in einer Röhre theilweise. Die wässrige Lösung färbt sich an der Luft allmälig gelb, reducirt Silberlösung, färbt Eisenchlorid blauschwarz, färbt sich nach Zusatz eines Tropfens einer alkalischen Flüssigkeit gelb und beim Schütteln an der Luft prächtig carminroth. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Quercetinsäure in der Wärme mit rothbrauner Farbe und Wasser fällt rothbraune Flocken, die sich in alkalischer Lösung ebenfalls mit Purpurfarbe lösen. — Die Quercetinsäure ist eine schwache Säure, Salze sind noch nicht dargestellt. Vielleicht ist sie mit der Ellagsäure, $C_{14}H_6O_8$, homolog.

Die oben erwähnte Verbindung, $C_{29}H_{20}O_{12}$, welche sich zuweilen aus dem mit Kalihydrat behandelten Quercetin nach Zusatz von Salzsäure abscheidet, krystallisirt aus heissem Wasser in voluminösen, glänzenden Schüppchen, die einen Stich ins Grüne besitzen, sich in kaltem Wasser kaum lösen, in alkoholischer Lösung von Eisenchlorid dunkelgrün gefärbt werden und nach Zusatz von Alkali zu ihrer Lösung an der Luft sich schön grün färben; schmelzendes Kalihydrat zerlegt sie in Quercetinsäure und Phloroglucin. Hlasiwetz hält die Constitution $\left.\begin{matrix}C_{17}H_{10}O_6\\2(C_6H_5O_2)\end{matrix}\right\}O_2$ für diese Verbindung und $\left.\begin{matrix}C_{17}H_{10}O_6\\H(C_6H_5O_2)\end{matrix}\right\}O_2$ für das Quercetin nicht für unwahrscheinlich.

§. 323. **Rhamnin.** — In den Gelbbeeren, der Frucht des Kreuzdorns, Rhamnus tinctoria, die zum Gelbfärben benutzt wird, fand Kane (Journ. f. prakt. Chem. 29, 481) einen in Aether löslichen Farbstoff, Chrysorhamnin, und einen in heissem Wasser löslichen, Xanthorhamnin. Ersterer ist goldgelb, krystallinisch und wird beim Kochen mit Wasser in den zweiten, harzartigen übergeführt. — Gellatly (Centralbl. 1858, 477) entzog den Gelbbeeren mit Alkohol eine in gelben, feinen, seideglänzenden Nadeln anschiessende Substanz, die er Xanthorhamnin nannte und für welche er die Formel $C_{23}H_{28}O_{14} + 5H_2O$ (das Wasser entweicht bei 100°) aufstellte; sie ist nicht in Aether, leicht in Alkohol und Wasser löslich und beim Verdunsten der wässrigen Lösung schiessen keine Krystalle wieder an. Die alkoholische Lösung giebt mit Zinn-, Blei- und Aluminiumsalzen gelbe Niederschläge. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt sich dieses Rhamnin in Trauben-

zucker und eine gelbe, in Wasser, Alkohol und Aether fast unlösliche Substanz, Rhamnetin, $C_{11}H_{10}O_5$, nach der Gleichung:

$$C_{23}H_{28}O_{14} + 3H_2O = 2C_6H_{12}O_6 + C_{11}H_{10}O_5.$$

(Vergl. S. 611.)

Bolley (Ann. 115, 57) entzog den Gelbbeeren mit rohem Aether eine Substanz, die den Eigenschaften und der Zusammensetzung nach Quercetin war.

§. 324. Luteolin. — Es ist der gelbe Farbstoff der Reseda luteola, die getrocknet im Handel unter dem Namen Wau vorkommt und zum Gelbfärben dient. Die ersten Angaben über den Farbstoff wurden von Chevreul gemacht, eine ausführlichere Untersuchung stellte Moldenhauer (Ann. 100, 180) mit demselben an. — Der mit heissem Weingeist bereitete Auszug des Waus wird verdunstet, der nach einiger Zeit entstandene amorphe Absatz mit Wasser gewaschen, mit concentrirter Essigsäure ausgekocht und das beim Erkalten des Filtrats sich abscheidende Luteolin nach dem Trocknen unter der Luftpumpe mit Aether ausgezogen; das beim Verdunsten des ätherischen Auszugs bleibende Luteolin wird in Alkohol gelöst und die Lösung (150 Cc.) mit Wasser (3 bis 4 Liter) zum Kochen erhitzt, worauf das heisse Filtrat beim Erkalten Luteolin in mikroskopischen Krystallen absetzt. — Das Luteolin ist rein gelb, krystallisirt in mikroskopischen, vierseitigen, concentrisch gruppirten Nadeln, löst sich in 37 Th. Alkohol, 625 Th. Aether, 5000 Th. kochendem und 14000 Th. kaltem Wasser, schmilzt über 320^0 und sublimirt zum Theil unzersetzt. Es röthet schwach Lackmus, löst sich in Alkalien mit tiefgelber Farbe und giebt in heisser wässriger Lösung mit Metallsalzen Niederschläge; verdünntes Eisenchlorid färbt die wässrige Lösung grün. Das Luteolin löst sich in verdünnten Säuren kaum, wird auch beim Kochen mit denselben nicht zersetzt (ist kein Glucosid); heisse Essigsäure löst um so mehr, je concentrirter sie ist, lässt es aber beim Erkalten fast vollständig wieder fallen. — Moldenhauer giebt dem Luteolin die Formel $C_{20}H_{14}O_8$.

Nach Bolley (Ann. 115, 60) unterscheiden sich Luteolin und der von Hlasiwetz aus Quercetin erhaltene Körper, $C_{29}H_{20}O_{12}$, in mehreren Reactionen ziemlich bedeutend.

§. 325. Thujin, $C_{20}H_{22}O_{12}$. — Von Kawalier (Journ. f. prakt. Chem. 74, 8) in den grünen Theilen von Thuja occidentalis aufgefunden. — Der weingeistige colirte Auszug wird nach dem Erkalten vom ausgeschiedenen Wachs filtrirt, der Weingeist abdestillirt und der Rückstand nach Zusatz von Wasser und einigen Tropfen essigsauren Bleis filtrirt. In dem braungelben Filtrat bringt Bleizucker einen Niederschlag hervor, der mit Schwefelwasserstoff zerlegt wird; die von Schwefelblei heiss abfiltrirte Flüssigkeit wird durch Erhitzen im Kohlensäurestrom von Schwefelwasserstoff befreit und liefert darauf beim Verdunsten im Vacuum Krystalle von Thujin, die durch mehrmaliges Lösen in heissem verdünntem Weingeist und Verdunsten der Lösung im Vacuum rein erhalten werden.

Die Eigenschaften des Thujins sind die vom Quercitron angeführten.

Beim Erwärmen mit verdünnten Säuren zerlegt sich das Thujin in Zucker und Thujetin, $C_{14}H_{14}O_8$. Der Zucker ist nicht krystallisirbar, scheidet so viel Kupferoxydul aus der Fehling'schen Lösung wie Traubenzucker und besitzt, bei 100° getrocknet, die Zusammensetzung $C_6H_{12}O_6$. Nach Rochleder (Ann. 112, 108) soll er vom Quercitrinzucker verschieden sein. — Das Thujetin gleicht in den meisten seiner Eigenschaften dem Quercetin, nur färbt sich die weingeistige Lösung auf Zusatz von Alkalien grün.

Thujetin verwandelt sich beim Kochen mit Barytwasser durch Wasseraufnahme in Thujetinsäure ($C_{14}H_{11}O_{13}$?), die nach Zusatz verdünnter Schwefelsäure und Alkohol zur Flüssigkeit sich aus dem heissen Filtrat in mikroskopischen Nadeln abscheidet. Auch bei Zersetzung des Thujins mit kochendem Barytwasser bildet sich neben krystallisirbarem Zucker die Thujetinsäure.

In der Thuja occidentalis ist ausser Thujin noch eine andere Substanz enthalten, das Thujigenin, $C_{14}H_{12}O_7$, welche aus der Flüssigkeit, aus welcher mit Bleizucker das Thujin entfernt ist (siehe oben), mit basisch essigsaurem Blei gefällt wird. Behandelt man diesen Bleiniederschlag so, wie vorhin für die Bleiverbindung des Thujins angegeben wurde, so erhält man mikroskopische Krystalle des Thujigenins. Sie sind in Wasser schwer, in Weingeist leicht löslich, färben sich mit Ammoniak grün und geben beim Kochen mit Chloracetyl eine harzige Verbindung, welche aus Thujigenin, in dem 1 H durch Acetyl ersetzt ist, bestehen soll.

Das Thujigenin entsteht auch aus dem Thujin zugleich mit Zucker bei Einwirkung von Säuren:

$$C_{20}H_{22}O_{12} + H_2O = C_{14}H_{12}O_7 + C_6H_{12}O_6.$$

§. 326. In den Blättern des Buchweizens (Polygonum fagopyrum) kommt nach Schunck (Jahresber. 1857, 489; 1859, 527) ein Farbstoff vor, der durch Auskochen der Blätter der ausgewachsenen Pflanze mit Wasser, Vermischen der colirten Flüssigkeit mit wenig Bleizucker, Erhitzen der Flüssigkeit zum Sieden und Versetzen des heissen Filtrats mit etwas Essigsäure beim Stehen in gelben Krystallnadeln anschiesst. Er ist neutral, geschmacklos, schmilzt auf dem Platinblech, ist schwer in kaltem, wenig in heissem Wasser, leichter in kochendem Alkohol löslich, wird durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure anscheinend nicht verändert, von concentrirter Schwefelsäure gelöst und durch Wasser wieder gefällt, von kochender Salpetersäure in Oxalsäure verwandelt; die Alkalien lösen ihn mit tiefgelber Farbe, an der Luft scheinen sich die Lösungen zu zersetzen. Die wässrige Lösung wird von Eisenvitriol grünlich, von Eisenchlorid olivenbraun gefärbt, von Bleizucker chromgelb gefällt. Die Zusammensetzung des Farbstoffes soll $C_{15}H_{20}O_{10}$, die der Bleiverbindung $C_{15}H_{18}Pb_2O_{10}$ sein.

§. 327. Ilixanthin (Moldenhauer, Ann. 102, 346). — Die Blätter von Ilex aquifolium zieht man mit Alkohol aus, destillirt den Weingeist von der Tinctur ab und lässt den filtrirten Rückstand einige Tage stehen; das körnige Sediment, welches sich dann gebildet hat, wird nach dem Waschen mit Aether nochmals in Weingeist gelöst, durch Abdampfen und Wasserzusatz wieder gefällt und aus heissem Wasser umkrystallisirt. — Strohgelbe, mikroskopische Nadeln, zwischen 188° und 198° schmelzend, bei 215° unter Zersetzung siedend, unlöslich in Aether und kaltem Wasser, löslich in heissem Wasser und Alkohol;

die wässrige Lösung wird auf Zusatz von Alkalien orangefarben, von Eisenchlorid grün gefärbt und giebt mit Bleizucker einen gelben Niederschlag (die Zusammensetzung entspricht der empirischen Formel $C_{17}H_{22}O_{11}$). — Aus dem wässrigen Extract der Ilexblätter wurde nach dem Fällen mit basisch essigsaurem Blei, Erwärmen des Filtrats mit Bleioxydhydrat, Fällen der abfiltrirten Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff und Verdunsten zum Syrup ein an Zucker reicher Syrup erhalten, in welchem sich Krystalle eines Calciumsalzes der Ilexsäure absetzen; die abgeschiedene Säure ist leicht löslich.

§. 328. Aesculin (Schillerstoff), $C_{21}H_{24}O_{13}$. — Die Eigenthümlichkeit des wässrigen Auszugs der Kastanienrinde, im auffallenden Lichte blau, im durchfallenden gelb zu erscheinen, war schon früher vielen Chemikern aufgefallen, aber erst 1830 stellte Minor den eigenthümlichen Schillerstoff rein dar. Ausführlicher untersucht wurde er von Trommsdorff (Ann. 14, 189), Rochleder und Schwarz (Ann. 87, 186; 88, 356) und Zwenger (Ann. 90, 63).

Zerkleinerte Rosskastanienrinde wird mit Wasser ausgekocht, der Auszug mit Bleizucker gefällt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff ausgefällt und die vom Schwefelblei filtrirte Flüssigkeit zum dünnen Syrup verdunstet. Die nach einigen Tagen abgeschiedenen Krystalle werden abgepresst und mehreremal aus schwachem Weingeist und siedendem Wasser umkrystallisirt. (Vergl. auch §. 313.) — Das Aesculin krystallisirt in blendend weissen, oft kugelförmig gruppirten Prismen, die bitter schmecken, sich in 12,5 Th. kochendem, sehr wenig in kaltem Wasser, in 24 Th. siedendem Alkohol (0,798 spec. Gew.), viel weniger in kaltem Alkohol und kaum in Aether lösen. Auch eine sehr verdünnte Aesculinauflösung erscheint im auffallenden Lichte blau, im durchfallenden farblos, Säuren machen diesen Dichroismus verschwinden, Alkalien stellen ihn wieder her. Die wässrige Lösung giebt mit basisch essigsaurem Blei einen Niederschlag. Das Aesculin schmilzt bei 160° und zersetzt sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt, wobei etwas Aesculetin sublimirt.

Das Aesculin zerlegt sich bei 30° mit Emulsin in Berührung oder beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Aesculetin und Zucker:

$$C_{21}H_{24}O_{13} + 3H_2O = \underset{\text{Aesculetin.}}{C_9H_6O_4} + \underset{\text{Zucker.}}{2C_6H_{12}O_6}.$$

Diese Formel verlangt 74,4 Zucker, gefunden wurde ein Mal von Rochleder und Schwarz (Ann. 88, 357) 70,7 und später (Jahresber. 1856, 678) 52,5 Zucker, das erste Mal war das Aesculin mit Emulsin, zuletzt mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure zerlegt.

Aesculetin, $C_9H_6O_4$ (Rochleder und Schwarz, Zwenger l. c.). — Aesculin wird in erwärmter, ziemlich concentrirter Salzsäure gelöst, einige Zeit zum Kochen erhitzt und, wenn die Flüssigkeit durch ausgeschiedenes Aesculetin breiartig wird, kaltes Wasser hinzugegossen; das abgeschiedene Aesculetin wird mit kaltem Wasser gewaschen, in warmem Weingeist gelöst, mit Bleizucker gefällt und der gelbe Niederschlag nach dem Auswaschen in heissem Wasser vertheilt und mit Schwefelwasserstoff zerlegt; aus dem heissen Filtrat scheidet sich beim Erkalten das Aesculetin fast vollständig ab, das nochmals umkrystallisirt wird. — Es krystallisirt in feinen, glänzenden Nadeln, die bitter schmecken, sich kaum in kaltem, leichter in kochendem Wasser, leicht in warmem Alkohol, fast nicht in Aether lösen. — Bei 100°

verliert das Aesculetin 6,6 Proc. Wasser und färbt sich gelb, schmilzt erst über 270° und verflüchtigt sich dabei theilweise. — Die heisse wässrige Lösung des Aesculetins zeigt das Schillern in geringem Grade; es löst sich in verdünnten Alkalien leicht mit goldgelber Farbe, welche auf Zusatz von Säuren wieder verschwindet, scheidet beim Kochen Kupferoxydul aus einer kalischen Kupferlösung, giebt mit Eisenchlorid eine intensiv grüne Färbung und mit essigsaurem Blei einen gelben Niederschlag, $\text{Є}_9H_4Pb_2\Theta_4$.

Beim Erwärmen mit Acetylchlorür (dem noch eine Spur Phosphorchlorür beigemengt ist) löst sich das Aesculetin allmälig unter Salzsäureentwickelung und nach Entfernung des überschüssigen Chlorids erstarrt der Rückstand krystallinisch; wird er nach dem Zerreiben mit Wasser ausgekocht, so scheiden sich aus diesem beim Erkalten weisse kleine Nadeln, $\text{Є}_9H_3(\text{Є}_2H_3\Theta)_3\Theta_4$, ab, die sich in Alkohol und Aether lösen und nicht mehr Eisenchlorid grün färben. (Nachbaur, Ann. 107, 248.)

In den Kapseln der Früchte der Rosskastanie fand Hlasiwetz (Centralbl. 1860, 483) in einigen Jahren zur Zeit der Reife eine krystallisirte Säure, Capsulaescinsäure, $\text{Є}_{13}H_{12}\Theta_8$, die durch Eisenchlorid blau, von Aetzkali roth gefärbt wird und unzersetzt sublimirt.

§. 329. Fraxin, $\text{Є}_{27}H_{30}\Theta_{17}$. — Die Eschenrinde, deren Lösung blaue Fluorescenz zeigt, enthält nach Salm-Horstmar (Journ. f. prakt. Chem. 71, 250; 78, 365) diese Substanz, sie kommt auch nach Stokes (Jahresber. 1858, 524; 1859, 578; zuerst Pariin genannt) in den Rinden der Aesculus- und Pariaarten vor und wurde noch von Rochleder (Journ. f. prakt. Chem. 78, 366; Centralbl. 1860, 481) genauer untersucht.

Die zur Blüthezeit gesammelte und an der Luft getrocknete Rinde von Fraxin. excels. wird mit Wasser ausgekocht, der Auszug mit Bleizucker und die vom Niederschlage filtrirte Flüssigkeit mit basisch essigsaurem Blei gefällt; der letzte Niederschlag wird in Wasser vertheilt, mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die Lösung zur Krystallisation verdunstet. — 50 Pfund Kastanienrinde werden mit Weingeist (35° B.) ausgekocht, der filtrirte weingeistige Auszug mit weingeistiger Bleizuckerlösung gefällt, der Niederschlag mit Weingeist ausgewaschen, in Wasser vertheilt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die filtrirte Flüssigkeit wird im Vacuum verdunstet, der trockne Rückstand gepulvert, mit wenig Wasser von 0° angerieben und die entstandene Gerbsäurelösung rasch abfiltrirt; die nicht gelöste Masse setzt aus einer gesättigten Lösung in heissem Wasser lange, büschelförmig vereinigte Nadeln des Fraxins ab. — Es schmeckt bitter und adstringirend, löst sich wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser, nicht in Aether, wenig in kaltem, leicht in heissem Alkohol. Die concentrirte wässrige Lösung ist gelb und zeigt nach dem Verdünnen mit Wasser blaue Fluorescenz, welche durch Spuren von Alkalien vermehrt, von Säuren aufgehoben wird. Das Fraxin schmilzt bei 320° und erstarrt zu einer amorphen Masse, die in verdünnten Alkalien mit orangerother Farbe löslich ist; in höherer Temperatur zersetzt es sich und liefert ein in kaltem Wasser leicht lösliches Sublimat. Die wässrige Fraxinlösung wird von Alkalien schwefelgelb, von Eisenchlorid grün gefärbt und dann gelb gefällt und die ammonia-

kalische Lösung giebt mit Bleizucker einen gelben Niederschlag. Das Fraxin zerlegt sich mit verdünnten Säuren in Zucker und Fraxetin:

$$\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_{17} + 3\text{H}_2\text{O} = \underset{\text{Fraxetin.}}{\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_8} + 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6.$$

Diese Gleichung verlangt 57 Proc. Zucker, gefunden wurden 54 Proc. Zucker.

Fraxetin, $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_8$. — Es scheidet sich aus der Zersetzung des Fraxins in farblosen Krystallen ab, die aus Alkohol in Nadeln krystallisiren, sich in etwa 10000 Th. kaltem, 300 Th. kochendem Wasser, etwas leichter in Alkohol und etwas in warmem Aether lösen. In concentrirter Schwefelsäure und Salzsäure ist es unverändert löslich, Salpetersäure färbt es erst violett, dann roth und gelb und zuletzt wird die Flüssigkeit farblos. Die heisse wässrige Lösung des Fraxetins reagirt sauer, färbt sich auf Zusatz von Alkalien, kohlensauren Alkalien und alkalischen Erden gelb, mit Eisenchlorid grünlich-blau; die Lösung des Fraxetins in schwefligsaurem Ammonium wird auf Zusatz von Ammoniak ebenfalls gelb gefärbt. — Es schmilzt bei der Schmelzhitze des Zinns und erstarrt krystallinisch.

§. 330. Saponin, Senegin. — Dieser Stoff ist in vielen Pflanzen aufgefunden; in Saponaria officinalis, Gypsophylla Struthium, Agrostemma Githago, Polygala senega u. s. w. Untersucht wurde er namentlich von Rochleder und Schwarz (Ann. 88, 357) und Bolley Ann. 90, 211). — Die levantinische Seifenwurzel (von Gypsophylla Struthium) wird zerkleinert, mit 85procentigem Weingeist ausgekocht und heiss filtrirt; beim Erkalten fällt das Saponin vollkommen weiss, aber nicht ganz aschenfrei. — Es ist ein weisses, nicht krystallinisches Pulver, das anfangs süsslich, hinterher kratzend bitterlich schmeckt, dessen Staub starkes Niesen verursacht, das sich wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser löst und eine schäumende Lösung hervorbringt, sich auch in Alkohol besonders in der Wärme löst, aber unlöslich in Aether ist. — Das Saponin bläht sich beim Erhitzen auf und wird zersetzt. Beim Kochen mit Salpetersäure liefert es ein gelbes Harz, Schleimsäure und Oxalsäure (Bussy, Ann. 7, 168). Mit Bleizucker giebt die wässrige Lösung einen gelatinösen Niederschlag.

Das Saponin wird beim Kochen mit Säuren (leicht von Salzsäure, schwierig von Schwefelsäure) zerlegt in Chinovin (Sapogenin) und Zucker oder einen Stoff von ähnlicher Zusammensetzung. Die Gleichung für diese Zersetzung kann nicht gegeben werden, weil die Formel des Saponins aus den vorliegenden, nicht genügend übereinstimmenden Analysen nicht festgestellt werden kann. Die Formel für das Chinovin ist nach Hlasiwetz (siehe unten) $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_8$, für den Zucker aus dem Saponin fanden Rochleder und Schwarz nach dem Trocknen bei 100° die Formel $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{22}$ und geben an, dass er eine fade schmeckende, in Wasser leicht lösliche gelbbraune Substanz sei. (Nach Bolley schmeckt der mit Säuren aus Sapogenin abgeschiedene Zucker süss und reducirt die Fehling'sche Lösung.)

§. 331. Caincasäure. — Sie wurde von François, Pelletier und Caventou in der Wurzel von Chiococca racemosa entdeckt, von Liebig analysirt und von Rochleder und Hlasiwetz (Ann. 76, 338) untersucht. — Der weingeistige Auszug der Wurzel wird mit einer weingeistigen Bleizuckerlösung vermischt, die vom Niederschlage filtrirte Flüssigkeit mit basisch essigsaurem Blei gefällt, dieser Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zerlegt und die vom Schwefelblei getrennte Flüssigkeit concentrirt; es scheidet sich die Caincasäure beim Stehen krystallinisch ab und wird zur Reinigung aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt. — Farblose, seideglänzende Nadeln, die in 600 Th. Wasser, auch wenig in Aether, leicht in Alkohol löslich sind, bei 100° Krystallwasser verlieren, beim Erhitzen im Röhrchen erweichen, verkohlen und ein weisses Sublimat liefern. Von alkoholischer Bleizuckerlösung und basisch essigsaurem Blei wird ihre Lösung gefällt. — Die Caincasäure zerlegt sich beim Kochen mit verdünnten Säuren in Chinovin (Chiococcasäure) und Zucker; Alkalien wirken ähnlich. Eine Gleichung für diese Zersetzung lässt sich ebensowenig wie für die des Saponins geben, weil die Formel der Caincasäure noch nicht festgestellt ist.

§. 332. Chinovin (Chinovasäure), $C_{30}H_{48}O_8$. — Es findet sich in der China nova (Pelletier und Caventou), in der echten Chinarinde (Schwarz, Ann. 80, 330) und entsteht bei der Spaltung des Saponins (Rochleder und Schwarz, Ann. 88, 357) und der Caincasäure (Rochleder und Hlasiwetz, Ann. 76, 838). Ausser von den genannten Chemikern sind noch grössere Arbeiten darüber von Schnedermann (Ann. 45, 277) und Hlasiwetz (Ann. 79, 145; 111, 182) geliefert. — Die China nova wird mit Kalkmilch gekocht, der Auszug mit Salzsäure gefällt und der Niederschlag mehrere Mal in Weingeist gelöst und wieder durch Wasser abgeschieden, bis er vollkommen farblos ist; oder der Niederschlag wird in Kalkmilch gelöst, die Lösung mit Thierkohle entfärbt und durch Salzsäure das Chinovin wieder gefällt.

Das Chinovin ist eine amorphe, dem Gummi ähnliche Masse von bitterem Geschmack, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether; beim Erhitzen zersetzt es sich und liefert ein dickes Oel nebst Spuren von Krystallen. — In alkalischen Flüssigkeiten löst es sich leicht und diese Lösungen bringen in Metallsalzen Niederschläge hervor, welche aber keine constante Zusammensetzung besitzen.

Beim Einleiten von Salzsäuregas in die weingeistige Lösung erwärmt sich dieselbe und es scheidet sich Chinovasäure ab, und die von Salzsäure (mit kohlensaurem Blei) befreite und verdunstete Lösung liefert eine dem Mannitan in Eigenschaften und Zusammensetzung gleichende Substanz; für diese Metamorphose lässt sich demnach die Gleichung geben:

$$C_{30}H_{48}O_8 + H_2O = \underset{\text{Chinovasäure.}}{C_{24}H_{38}O_4} + \underset{\text{Mannitan.}}{C_6H_{12}O_5}.$$

Chinovasäure, $C_{24}H_{38}O_4$ (Hlasiwetz und Gilm, Ann. 111, 182). — Das beim Einleiten von Salzsäuregas in eine alkoholische Chinovalösung sich abscheidende Krystallmehl wird abfiltrirt, mit schwachem Weingeist gewaschen

und in grossen Mengen kochenden Alkohols gelöst und durch Abdestilliren des Weingeists wieder abgeschieden. — Die Chinovasäure ist ein blendend weisses, glänzend krystallinisches, lockeres Pulver, ohne Geschmack, unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether und kaltem Weingeist und erst in grossen Mengen kochenden Weingeists löslich; bis 140° erhitzt verliert sie nicht am Gewicht, auf dem Platinblech schmilzt sie und stösst nach Weihrauch riechende Dämpfe aus. Sie löst sich leicht in verdünnten kaustischen und kohlensauren Alkalien, die Lösungen schmecken bitter, fällen Metallsalze und Säuren scheiden die Chinovasäure als voluminöse Gallerte, die allmälig pulvrig wird, aus.

Das Kaliumsalz, $2(C_{24}H_{36}K_2O_4) + 3H_2O$, scheidet sich gallertartig aus, wenn eine kalische Lösung der Säure eingedampft wird. Das Silbersalz, $C_{24}H_{36}Ag_2O_4$, ist ein voluminöser, gegen Licht sehr empfindlicher Niederschlag.

Die Chinovasäure wird von Salzsäure und kochender gewöhnlicher Salpetersäure fast nicht verändert, von concentrirter Schwefelsäure gelöst und durch Wasser wieder gefällt, von Phosphorchlorid beim gelinden Erwärmen unter Salzsäureentwickelung zersetzt; beim Erhitzen geht bis 110° Phosphoroxychlorid über und der violette Rückstand schäumt und verkohlt in höherer Temperatur. — Die Chinovasäure stimmt in den meisten Stücken mit der Insolinsäure ($C_9H_8O_4$) überein und scheint mit ihr homolog zu sein.

§. 333. Cyclamin. — Von Luca (Journ. f. prakt. Chem. 71, 330) in den Wurzelknollen von Cyclamen Europaeum entdeckt. — Die zerschnittenen Knollen werden in der Kälte mit Weingeist ausgezogen, vom Auszug wird der Weingeist abdestillirt, der Rückstand bei 100° zur Trockne gebracht, wieder mit kaltem Weingeist extrahirt und die beim freiwilligen Verdunsten des weingeistigen Extracts sich abscheidende amorphe Substanz durch nochmaliges Lösen in heissem Weingeist und Abscheiden durch Abkühlung der Lösung gereinigt. — Das Cyclamin ist amorph, neutral, geruchlos, schmeckt kratzend, bräunt sich am Lichte, zieht Wasser aus der Luft an, wird in kaltem Wasser zu einer durchscheinenden, zähen Substanz, löst sich dann und bildet eine schäumende, bei 60° bis 75° gerinnende Flüssigkeit, welche das polarisirte Licht nach links ablenkt; das durch Erwärmen coagulirte Cyclamin löst sich beim längeren Stehen mit der erkalteten Flüssigkeit wieder. Die Lösung absorbirt Brom und Chlor und coagulirt ohne sich zu färben. Beim Erwärmen mit Emulsin auf 30° bis 35° wird es unter Bildung gährungsfähigen Zuckers zerlegt; Salzsäure coagulirt die Lösung bei 80° und bildet ebenfalls Zucker. Concentrirte Schwefelsäure löst das Cyclamin zu einer gelben, dann violett werdenden Flüssigkeit. Beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht unter Wasserstoffentwickelung eine eigenthümliche, in Wasser schwer lösliche Säure. (Die Analyse des Cyclamins entspricht der empirischen Formel C_2H_4O.)

Nach Martius (Jahresber. 1859, 571) ist das aus dem weingeistigen Auszug der Knollen von Cyclamen europaeum krystallisirt erhaltene Cyclamin $C_{20}H_{24}O_{10}$ zusammengesetzt und spaltet sich beim Kochen mit Säuren in Zucker und Cyclamiretin, $C_{14}H_{16}O_6$.

§. 334. Daphnin, $C_{31}H_{34}O_{19} + 4H_2O$. — Es wurde von Vauquelin in Daphne alpina, von C. Gmelin und Baer in Daphne mezereum nachgewiesen und von Zwenger (Ann. 115, 1) näher studirt.

Frische Seidelbastrinde wird nach dem Befeuchten mit Weingeist im Mörser zerstossen, mit starkem Alkohol längere Zeit im Wasserbade digerirt, der abgegossene Alkohol wieder auf neue Rinde gegossen, der Weingeist abdestillirt, der Rückstand unter Umrühren mit Wasser ausgekocht, das wässrige Filtrat mit essigsaurem Blei und die vom Niederschlage getrennte Flüssigkeit mit überschüssigem basisch essigsaurem Blei versetzt und längere Zeit gekocht. Der Niederschlag wird nach dem Auswaschen mit kochendem Wasser übergossen, mit Schwefelwasserstoff zerlegt und das Filtrat zum Syrup verdunstet, der nach längerem Stehen Krystalle des Daphnins abscheidet, welche mit kaltem verdünntem Weingeist gewaschen und aus heissem Wasser umkrystallisirt werden. — Der Rückstand von der Bereitung des Extract. mezerei aeth. — der mit Aether erschöpfte alkoholische Extract der Seidelbastrinde — kann mit Vortheil zur Darstellung des Daphnins benutzt werden. — Das Daphnin scheidet sich bei raschem Krystallisiren in feinen seideglänzenden Nadeln, beim langsamen Erkalten einer wässrigen oder weingeistigen Lösung in grösseren, durchsichtigen Prismen ab, löst sich wenig in kaltem, leicht in warmem Wasser, etwas mehr in kaltem, sehr leicht in kochendem Alkohol, dagegen nicht in Aether; es schmeckt bitter und reagirt sauer. Bei gelindem Erwärmen verlieren die Krystalle das Krystallwasser, schmelzen bei ungefähr 200° zu einer farblosen Flüssigkeit und zersetzen sich bei einer sehr nahe liegenden Temperatur; beim Erhitzen zwischen zwei Uhrgläsern tritt dabei ein Sublimat von Daphnetin auf. — In Alkalien löst es sich leicht mit gelber Farbe, die Lösung färbt sich an der Luft braun, Bleizucker fällt die Lösung nicht, basisch essigsaures Blei färbt sie gelb und beim Kochen scheidet sich ein gelblicher Niederschlag aus; Eisenchlorid färbt die wässrige Lösung bläulich, beim Kochen wird die Flüssigkeit gelb und liefert beim Erkalten einen dunkelgelben Niederschlag.

Durch verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure oder durch eine Emulsinlösung wird das Daphnin in Daphnetin und Zucker zerlegt:

$$C_{31}H_{34}O_{19} + 2H_2O = \underset{\text{Daphnetin.}}{C_{19}H_{14}O_9} + \underset{\text{Zucker.}}{2C_6H_{12}O_6}.$$

Daphnetin, $C_{19}H_{14}O_9$. — Die mit verdünnter Schwefelsäure gekochte Daphninlösung scheidet beim Erkalten Krystalle ab, die man in warmem Wasser löst und mit Bleizucker fällt; den gelben gelatinösen Niederschlag wäscht man aus, übergiesst ihn mit kochendem Wasser, zerlegt ihn mit Schwefelwasserstoff und reinigt die beim Erkalten des heissen Filtrats anschiessenden Krystalle durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Wasser. — Das Daphnetin krystallisirt in feinen, farblosen, das Licht stark brechenden Prismen, löst sich leicht in kochendem Wasser und kochendem Alkohol, wenig in kaltem Wasser und Aether, schmeckt adstringirend, reagirt schwach sauer, schmilzt über 250° zu einer schwach gelblichen Flüssigkeit, erstarrt beim Erkalten wieder krystallinisch und sublimirt mit Leichtigkeit schon unter 250°. Von Salpetersäure wird es roth gefärbt, von concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe gelöst und von Wasser wieder krystallinisch gefällt, mit Alkalien giebt es gelbe oder rothgelbe Lösungen, die sich an der Luft dunkler färben, mit Kalk- oder Barytwasser und

mit essigsaurem Blei gelbe Niederschläge (der Bleiniederschlag ist $C_{19}H_{10}Pb_4O_9$), mit Eisenchlorid eine intensiv grüne Färbung, aus einer Silberlösung scheidet es schnell das Metall und aus einer kalischen Kupferlösung schon in der Kälte Kupferoxydul ab.

§. 335. Ononin, $C_{30}H_{34}O_{13}$. — Es wurde in der Wurzel von Ononis spinosa von Hlasiwetz (Journ. f. prakt. Chem. 65, 419) entdeckt. — Die Wurzel wird mit Wasser eine Stunde gekocht, der Auszug mit Bleizucker gefällt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff behandelt und das Schwefelblei rasch getrocknet, zerrieben und einige Mal mit starkem Weingeist ausgekocht; aus der concentrirten weingeistigen Lösung scheidet sich das Ononin in gelben warzigen Massen ab, die man mit kaltem Alkohol wäscht und durch Umkrystallisiren aus heissem Weingeist unter Zusatz von Thierkohle reinigt. — Das Ononin besteht aus kleinen farblosen Nadeln oder Blättchen ohne Geschmack, ist nicht in kaltem, wenig in heissem Wasser löslich und schiesst daraus beim Erkalten in mikroskopischen, büschelförmig vereinigten Nadeln an; in Aether ist das Ononin fast unlöslich, in siedendem Alkohol löst es sich allmälig vollständig. Es schmilzt bei ungefähr 235°, bräunt sich aber schon früher. — Concentrirte Schwefelsäure löst es mit rothgelber Farbe, die nach einiger Zeit kirschroth wird; auf Zusatz von etwas Braunstein tritt sogleich carminrothe Färbung ein. Chlorwasser ist ohne Einwirkung. Eisenchlorid bringt keine Farbenveränderung in der Ononinlösung hervor und diese wird nur von basisch essigsaurem Blei gefällt.

In kochender Salzsäure löst sich das Ononin auf, die Lösung trübt sich aber sogleich und setzt kleine mikroskopische Nadeln von Formonetin ab und zugleich entsteht Zucker:

$$C_{30}H_{34}O_{13} = \underset{\text{Formonetin.}}{C_{24}H_{22}O_7} + \underset{\text{Zucker.}}{C_6H_{12}O_6}.$$

Von heisser Ammoniakflüssigkeit wird das Ononin unverändert gelöst, beim Kochen mit Kalilauge oder Barytwasser wird es aber in Onospin und Ameisensäure zerlegt:

$$C_{30}H_{34}O_{13} + H_2O = \underset{\text{Onospin.}}{C_{29}H_{34}O_{12}} + \underset{\text{Ameisensäure.}}{CH_2O_2}.$$

Onospin, $C_{29}H_{34}O_{12}$. — Nachdem die Lösung des Ononins in Barytwasser längere Zeit gekocht hat, wird Kohlensäure hindurch geleitet und das gefällte kohlensaure Barium mit Wasser ausgekocht; das heisse Filtrat trübt sich beim Erkalten erst milchig und erstarrt darauf zu einem Brei schuppiger Krystalle, die aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt werden. (Aus der mit Kohlensäure ausgefällten Flüssigkeit scheiden sich beim Verdunsten Krystalle von ameisensaurem Barium ab.) — Das Onospin krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen tafelförmigen Krystallen, aus Weingeist in strahlig vereinigten Prismen; in Weingeist und siedendem Wasser ist es leicht löslich, in kaltem Wasser und in Aether kaum; es schmilzt bei 162°, zersetzt sich über 200° und giebt beim Erhitzen im Röhrchen ein geringes Sublimat. Die Lösung des Onospin giebt mit Eisenchlorid eine kirschrothe Färbung und mit basisch essigsaurem Blei einen Niederschlag; gegen concentrirte Schwefelsäure und gegen Braunstein und Schwefelsäure verhält es sich wie das Ononin.

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure löst es sich auf und zersetzt sich unter Abscheidung von Ononetin und Bildung von Zucker:

$$\underset{}{C_{29}H_{34}O_{12}} = \underset{\text{Ononetin.}}{C_{23}H_{22}O_6} + \underset{\text{Zucker.}}{C_6H_{12}O_6}.$$

Formonetin, $C_{24}H_{22}O_7$. — Ononin wird in einem Kolben unter fortwährendem Umschwenken mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure gekocht, der abgeschiedene Krystallbrei mit kaltem Wasser gewaschen und aus starkem heissem Weingeist umkrystallisirt. — Das Formonetin bildet kleine Krystalle, die kaum in Wasser und Aether, vollständig in kochendem Alkohol löslich sind; es giebt mit Metallsalzen keine Niederschläge und mit Eisenchlorid keine Färbung, färbt sich aber mit concentrirter Schwefelsäure und Braunstein prächtig violett. — In Alkalien löst es sich auf und zerlegt sich beim Kochen der Lösung in Ameisensäure und Ononetin:

$$C_{24}H_{22}O_7 + H_2O = \underset{\text{Ameisen-säure.}}{CH_2O_2} + \underset{\text{Ononetin.}}{C_{23}H_{22}O_6}.$$

Ononetin, $C_{23}H_{22}O_6$. — Onospin wird in dem zehnfachen Gewicht kochenden Wassers gelöst, verdünnte Schwefelsäure bis zur bleibenden Trübung hinzugetropft und dann die Flüssigkeit bei einer dem Sieden nahen Temperatur erhalten; das Ononetin fällt in Oeltropfen, die beim Erkalten erstarren und aus heissem Weingeist umkrystallisirt werden. — Strahlige, büschelförmig vereinigte, lange spröde Prismen, die sich in Alkohol leicht, in warmem Aether etwas und aus Weingeist krystallisirt in Wasser fast nicht lösen; wenn das Ononetin aber aus einer Lösung in Alkalien, die es leicht auflösen, durch Salzsäure gefällt wird, so ist der Niederschlag theilweise in kochendem Wasser löslich. — Es schmilzt bei 120°, ist nicht sublimirbar und stösst beim Erhitzen auf dem Platinblech zum Husten reizende Dämpfe aus. — Die ammoniakalische Lösung färbt sich an der Luft dunkelgrün. Gegen Schwefelsäure und Braunstein und gegen Eisenchlorid verhält es sich wie das Onospin. — Beim Erhitzen mit Salpetersäure schmilzt es und oxydirt sich unter Verbreitung eines zu Thränen reizenden Geruchs.

Aus dem zum Syrup verdunsteten alkoholischen Auszuge der Wurzel von Ononis spinosa setzen sich nach einigen Tagen Krystalle von der Zusammensetzung $C_{12}H_{20}O$ ab, die durch Umkrystallisiren aus heissem Weingeist unter Zusatz von Thierkohle gereinigt werden. — Es sind feine, verfilzte Krystalle, geruchlos und geschmacklos, in Wasser nicht, in Aether wenig, in kochendem Wasser leicht löslich, beim Erhitzen erst schmelzend und in höherer Temperatur einen an Weihrauch erinnernden Geruch verbreitend; die alkoholische Lösung reagirt neutral und giebt mit Metallsalzen keine Niederschläge. Die Krystalle werden von concentrirter Schwefelsäure mit gelblicher Farbe gelöst und Braunstein verändert dieselbe nicht, von kochender Salzsäure und Kalilauge nicht angegriffen. — Bei 100° bildet Chlor ein amorphes, nicht in Wasser und Alkohol, dagegen in Aether lösliches Substitutionsproduct, $C_{12}H_{18}Cl_2O$.

§. 336. Im Handel kommen unter dem Namen Jalappawurzel die Rhizome zweier mexicanischer Convolvulaceen, Convolvulus Schiedeanus und Convolvulus orizabensis, vor, beide enthalten homologe

Glucoside, denen die purgirenden Eigenschaften der Wurzel zukommen. Gründliche Untersuchungen dieser Glucoside sind von Mayer ausgeführt (Ann. 88, 121 über Convolvulin; Ann. 95, 129 über Jalappin), von früheren Untersuchungen ist nur die Kayser's (Ann. 51, 81) als einigermassen brauchbar anzuführen. — Von dem Scammoniumharz (der an der Luft erhärtete Milchsaft der Wurzel von Convolvulus Scammonia) bewies Spirgatis (Ann. 116, 289), dass es dasselbe Glucosid wie Convolvulus orizabensis (Jalappin) liefere, nachdem zwei vorhergehende Arbeiten von Keller (Ann. 104, 63; 109, 209) abweichende Resultate gegeben hatten.

Convolvulin (Rhodeoretin), $C_{31} H_{50} O_{16}$. — Die mit kochendem Wasser erschöpfte Wurzel von Convolvulus Schiedeanus wird mit Weingeist (90 Proc.) ausgezogen, die weingeistige Lösung mit Thierkohle entfärbt und verdunstet; das zurückbleibende Harz wird mit Aether behandelt, das darin Unlösliche in wenig absolutem Alkohol gelöst und daraus mit Aether gefällt; eine mehrmalige Wiederholung dieser Operation liefert reines Convolvulin. — Bei 100° getrocknet ist es vollkommen weiss, spröde, gleicht dem arabischen Gummi und ist ohne Geruch und Geschmack; es ist leicht löslich in Alkohol, wenig in Wasser, nicht in Aether; Essigsäure löst es leicht auf. Im feuchten Zustande schmilzt es unter 100° und lässt sich in Fäden ziehen, vollkommen trocken erweicht es bei 141°, schmilzt bei 150° zu einer gelblichen Flüssigkeit und zersetzt sich über 155°; auf dem Platinblech erhitzt verbrennt es mit leuchtender Flamme.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Convolvulin mit rother Farbe und auf Zusatz von Wasser wird Convolvulinol ölförmig abgeschieden und Zucker bleibt in Lösung:

$$C_{31} H_{50} O_{16} + 5 H_2 O = \underset{\text{Convolvulinol.}}{C_{13} H_{24} O_3} + \underset{\text{Zucker.}}{3\, C_6 H_{12} O_6}.$$

Salpetersäure oxydirt das Convolvulin, wobei Oxalsäure und Ipomsäure auftreten. — Die Alkalien lösen das Convolvulin und es verwandelt sich durch Wasseraufnahme in Convolvulinsäure.

Convolvulinsäure, $C_{31} H_{52} O_{17}$ oder $C_{31} H_{54} O_{18}$ (Mayer giebt die Formel $C_{31} H_{53} O_{35}$). — Convolvulin wird mit Barytwasser gekocht, der Baryt mit Schwefelsäure entfernt und die Flüssigkeit im Wasserbade verdunstet. — Die Convolvulinsäure ist eine weisse, hygroskopische, dem Convolvulin gleichende Masse, die sich in allen Verhältnissen in Wasser und Alkohol, nicht in Aether löst, etwas über 100° erweicht, zwischen 100° bis 120° schmilzt und sich über 120° zersetzt. Gegen concentrirte Schwefelsäure, Salpetersäure und Essigsäure verhält sie sich wie Convolvulin, beim Kochen mit verdünnten Säuren oder bei Einwirkung des Emulsins wird sie in Convolvulinol und Zucker zerlegt.

Die Convolvulinsäure zerlegt die kohlensauren Alkalien und alkalischen Erden; ihre mit Ammoniak neutralisirte Lösung fällt von den Metallsalzen nur das basisch essigsaure Blei.

Das Kaliumsalz, $C_{31} H_{51} K O_{17}$ (?), wird durch Neutralisation der wässrigen Säure mit kohlensaurem Kalium, Verdampfen zur Trockne und Ausziehen des Rückstandes mit Weingeist als gelbliche, amorphe Masse erhalten. Das Bariumsalz, $C_{31} H_{51} Ba O_{17}$, gleicht dem vorigen. Man gewinnt es durch

Kochen des Convolvulins mit nicht überschüssigem Barytwasser, Ausfällen des Filtrats mit Kohlensäure und Verdunsten des Filtrats im Wasserbade.

Convolvulinol, $2(\mathrm{C}_{13}H_{24}\mathrm{O}_3) + H_2\mathrm{O}$. — Durch die weingeistige Lösung des Convolvulins oder der Convolvulinsäure wird Salzsäuregas geleitet, worauf sich nach einigen Tagen das Convolvulinol in krystallinisch erstarrenden Oeltropfen abscheidet. — Es schiesst aus Alkohol und Aether bei sehr langsamem Verdunsten in undeutlichen Krystallen an, aus der verdünnten heissen wässrigen Lösung in sehr dünnen biegsamen Krystallen, die bei 38°,5 bis 39° schmelzen, bei 36° wieder erstarren, schwach sauer reagiren, sich schwer in reinem, leichter in säurehaltigem Wasser, sehr leicht in Alkohol, weniger in Aether lösen, beim Erhitzen schmelzen und sich anscheinend unzersetzt verflüchtigen unter Verbreitung eines kratzenden, stark zum Husten reizenden Geruchs.

In Alkalien löst sich das Convolvulinol leicht auf und Säuren fällen aus der Lösung Convolvulinolsäure, $\mathrm{C}_{13}H_{24}\mathrm{O}_3$, welche die Eigenschaften des Convolvulinols besitzt, nur liegt der Schmelzpunkt bei 42° bis 42°,5, der Erstarrungspunkt bei 36° und die Reaction ist stärker sauer.

Convolvulinolsaures Barium, $2(\mathrm{C}_{13}H_{23}Ba\mathrm{O}_3) + H_2\mathrm{O}$. — Convolvulinol wird einige Minuten mit Barytwasser gekocht, es krystallisirt dann beim Erkalten das Bariumsalz in feinen, sternförmig vereinigten, farblosen Nadeln heraus, die beim Erhitzen schmelzen und in höherer Temperatur stechende Dämpfe entwickeln. — Das Kupfersalz, $2(\mathrm{C}_{13}H_{23}Cu\,\mathrm{O}_3) + H_2\mathrm{O}$, Bleisalz, $\mathrm{C}_{13}H_{23}Pb\mathrm{O}_3$, und Silbersalz sind Niederschläge.

§. 337. Jalappin, $\mathrm{C}_{34}H_{56}\mathrm{O}_{16}$. — Das rohe Harz wird aus Convolvulus orizabensis oder Scammoniumharz ebenso dargestellt wie das Convolvulin aus Convolvulus Schiedeanus; es unterscheidet sich von letzterem dadurch, dass es sich völlig in Alkohol und Aether löst. Zur Reinigung wird das Harz in Weingeist gelöst, die Lösung bis zu eintretender Trübung mit Wasser vermischt, mit Thierkohle gekocht, das Filtrat mit Bleizucker und etwas Ammoniak versetzt, die filtrirte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff vom Blei befreit, der Weingeist durch Destillation entfernt, das abgeschiedene Harz nach dem Auswaschen mit Wasser in Aether gelöst und die ätherische Lösung verdunstet. Dieses so gereinigte Harz ist noch nicht vollkommen rein, denn es liefert bei Behandlung mit Alkalien ausser Jalappinsäure eine eigenthümlich riechende, flüchtige Säure in sehr geringer Menge. — Das Jalappin ist schwach gelblich, in dünnen Schichten durchsichtig und farblos, ohne Geruch und Geschmack, bei 100° spröde und schmilzt über 150° zu einer gelben, dicken Flüssigkeit. In Wasser ist es nicht, in Alkohol, Aether, Benzol und Terpentinöl leicht löslich. — Es verhält sich gegen Säuren und Alkalien wie das Convolvulin und erleidet beim Lösen in concentrirter Schwefelsäure, Kochen mit verdünnten Säuren und Schmelzen mit Kalihydrat Zerlegung in Jalappinol und Zucker:

$$\mathrm{C}_{34}H_{56}\mathrm{O}_{16} + 5\,H_2\mathrm{O} = \underset{\text{Jalappinol.}}{\mathrm{C}_{16}H_{30}\mathrm{O}_3} + \underset{\text{Zucker.}}{3\,\mathrm{C}_6H_{12}\mathrm{O}_6}.$$

Jalappinsäure, $\mathrm{C}_{34}H_{60}\mathrm{O}_{18}$ oder $\mathrm{C}_{34}H_{58}\mathrm{O}_{17}$ (die Formel von Mayer ist $\mathrm{C}_{34}H_{59}O_{35}$). — Man erhält sie beim Kochen des Jalappins mit Barytwasser, Fällen des Baryts mit Schwefelsäure und Verdunsten des Filtrats. — Die Jalappinsäure ist unkrystallisirbar, schwach gelblich gefärbt, durchscheinend, glänzend, spröde, sehr hygroskopisch, erweicht erst über

100° und schmilzt bei 120° zu einer syrupdicken Flüssigkeit, die über den Schmelzpunkt erhitzt sich rasch zersetzt. Sie ist leicht in Wasser, auch in Alkohol und Aether löslich, reagirt sauer, zerlegt die kohlensauren Alkalien und alkalischen Erden und fällt nur basisch essigsaures Blei; von Säuren wird sie in Jalappinol und Zucker zerlegt.

Jalappinsaures Barium, $C_{34}H_{59}BaO_{18}$ (?). — Jalappinsäurelösung wird mit Barytwasser bis zur alkalischen Reaction vermischt, Kohlensäure durchgeleitet, nach dem Erwärmen filtrirt und abgedampft; es bleibt eine amorphe Masse, die bei 100° spröde wird, in höherer Temperatur schmilzt und sich zersetzt. — Bei mehrstündigem Kochen von Jalappin mit 2 Th. Barythydrat in 4 Th. Wasser, Fällen der Lösung mit Kohlensäure und Verdunsten des Filtrats erhält man eine der vorhergehenden gleichende Bariumverbindung von der Zusammensetzung $C_{34}H_{57}Ba_3O_{18}$ (?).

Jalappinol, $2(C_{16}H_{30}O_3) + H_2O$. — Die ziemlich concentrirte wässrige Lösung der Jalappinsäure wird mit $\frac{1}{2}$ Vol. rauchender Salzsäure vermischt und 6 bis 8 Tage stehen gelassen, worauf sich ein Krystallbrei von Jalappinol ausgeschieden hat, der mit kaltem Wasser gewaschen und in heissem Wasser umgeschmolzen wird. — Aus einer heiss gesättigten weingeistigen Lösung scheidet sich das Jalappinol beim Erkalten in blumenkohlartigen, geruchlosen, kratzend schmeckenden weissen Krystallen aus, die hart und spröde sind, bei 62° bis 62°,5 schmelzen, bei 59°,5 erstarren, sich nicht in kaltem, wenig in kochendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether lösen und in alkoholischer Lösung schwach sauer reagiren. Kaustische Alkalien verwandeln das Jalappinol in Jalappinsäure. (Von Spirgatis wurde das Jalappinol nicht, sondern nur die Jalappinolsäure erhalten.)

Jalappinolsäure, $C_{16}H_{30}O_3$. — Natronhydrat wird mit etwa $\frac{1}{6}$ Wasser geschmolzen, in kleinen Portionen Jalappin eingetragen und erhitzt, bis kein Wasserstoff mehr entwickelt wird. Die Masse wird in Wasser gelöst, der grösste Theil des Alkalis mit einer Säure neutralisirt und das nach einigen Stunden herauskrystallisirende jalappinolsaure Kalium in heisser wässriger Lösung mit Säuren zerlegt; es scheidet sich Jalappinolsäure ab, die in weingeistiger Lösung mit Kohle behandelt und durch Zusatz von warmem Wasser aus dieser Lösung abgeschieden wird. — Von dem Jalappinol unterscheidet sich die Jalappinolsäure ausser in der Zusammensetzung nur durch den Schmelzpunkt: sie schmilzt bei 64° bis 64°,5 und erstarrt bei 61°,5 bis 62°. — Jalappinolsaures Barium, $C_{16}H_{29}BaO_3$. — Barytwasser wird mit Jalappinol oder Jalappinolsäure gekocht; das Bariumsalz scheidet sich aus dem heissen Filtrat in feinen weissen Nadeln ab, die sich schwer in kochendem, kaum in kaltem Wasser, am leichtesten in heissem verdünntem Weingeist lösen und beim Erhitzen schmelzen. — Jalappinolsaures Blei, $C_{16}H_{29}PbO_3$, ist ein weisser amorpher Niederschlag.

Jalappinolsäure-Aethyläther, $C_{16}H_{29}(C_2H_5)O_3$ (Spirgatis, Ann. 116, 313). — Durch die kochende Lösung der Jalappinolsäure in absolutem Alkohol wird Salzsäuregas geleitet, Wasser zugemischt, das sich ausscheidende, nach einigen Stunden fest werdende Oel mit kaltem Weingeist gewaschen, in heissem Weingeist gelöst, die Lösung mit einer heissen verdünnten Sodalösung vermischt und der Niederschlag vollständig durch mehrmaliges Lösen in kochendem Alkohol und Fällen mit Wasser gereinigt. — Flache, bei 32°,5 schmelzende Krystalle.

Ueber Ipomsäure, welche bei der Oxydation des Convolvulins und Jalappins mit Salpetersäure entsteht, vergl. S. 432.

§. 338. Pinipikrin, $C_{22}H_{36}O_{11}$ (?). — Es kommt in den Nadeln und der Rinde von Pinus sylvestris (Kawalier, Ann. 89, 360) vor. Die weingeistige Auskochung der Nadeln von Pinus sylvestris wird der Destillation unterworfen, der Rückstand mit Wasser vermischt und die vom ausgeschiedenen Harz getrennte Flüssigkeit nach Zusatz einiger Tropfen Bleizuckerlösung filtrirt. Das Filtrat wird in der Siedhitze mit basisch essigsaurem Blei gefällt, die vom Niederschlag getrennte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff vom Blei befreit und in einem Kohlensäurestrome eingedampft. Der zurückbleibende extractartige Rückstand wird mit einer Mischung von wasserfreiem Alkohol und Aether ausgezogen, die Lösung verdunstet, der Rückstand wieder mit Alkohol und Aether behandelt und dieses so oft wiederholt, bis der Rückstand vollkommen in Alkohol und Aether löslich ist. — Das Pinipikrin bleibt beim Verdunsten dieser Lösung als licht gelbbraunes, zu einem gelblichen Pulver zerreibbares, amorphes Product zurück, löst sich in Wasser, Alkohol und einer Mischung von Alkohol und Aether, nicht in reinem Aether, schmeckt intensiv bitter, wird bei 55° weich, bei 80° dickflüssig, bei 100° vollkommen durchsichtig und erstarrt zu einer bräunlich gelben, spröden Masse, die schnell Feuchtigkeit aus der Luft anzieht.

Das Pinipikrin liefert bei der Destillation mit verdünnter Schwefelsäure ein kaum gelblich gefärbtes, rasch Sauerstoff absorbirendes Oel — Ericinol, $C_{10}H_{16}O$ —, das beim Stehen dunkelbraun wird, und im Rückstande bleibt Zucker:

$$C_{22}H_{36}O_{11} + 2H_2O = \underset{\text{Ericinol.}}{C_{10}H_{16}O} + 2C_6H_{12}O_6.$$

Ericolin. — Es findet sich in den Blättern von Ledum palustre (Willigk, Ann. 84, 363. Rochleder und Schwarz, Ann. 84, 366). — Der wässrige und zur Honigdicke eingedampfte Extract der Blätter wird mit Weingeist ausgezogen, der Auszug nach Verflüchtigung des Alkohols mit Barytwasser gefällt, die vom Niederschlag und mit Kohlensäure vom Baryt befreite Flüssigkeit mit Bleizucker und das Filtrat mit basisch essigsaurem Blei gefällt. — Dieser letzte Niederschlag liefert nach dem Zersetzen mit Schwefelwasserstoff unter Wasser beim Verdunsten der wässrigen Lösung das Ericolin, welches von verdünnten Säuren in der Wärme in Humussubstanzen und Ericinol zerlegt wird.

Ericinol, $C_{10}H_{16}O$ (?). — Ausser durch Zersetzung des Pinipikrins und Ericolins mit verdünnten Säuren wird es auch bei der Destillation der Blätter von Ledum palustre, Rhododendron ferrugineum, Calluna vulgaris, Erica herbacea, Arctostaphylos uva ursi mit Wasser erhalten. Es ist ein blassgelbes Oel, von starkem, nicht unangenehmem Geruch und ziemlich löslich in Wasser.

§. 339. Crocin, $C_{58}H_{84}O_{30}$ (?). — Es wurde von Quadrat (Ann. 80, 340) im Safran, von Rochleder und Mayer (Journ. f. prakt. Chem. 74, 1) in den chinesischen Gelbschoten (Früchten von Gardenia grandiflora) gefunden. — Der mit Aether erschöpfte Safran wird mit Wasser ausgekocht, der wässrige Auszug mit basisch essigsaurem Blei gefällt und der ausgewaschene und in Wasser vertheilte Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Der Niederschlag von Schwefelblei und Farbestoff wird mit Weingeist ausgekocht, die Lösung zur Trockne gebracht, der Rückstand wieder mit Wasser ausgezogen und der Auszug verdunstet. Das (unreine) Crocin bleibt als morgenrothes Pulver. — Die gepulverten Gelbschoten kocht man mit Wein-

geist aus, filtrirt die nach dem Abdestilliren des Weingeistes bleibende Flüssigkeit, rührt sie nach dem Verdünnen mit Wasser mit Thonerdehydrat an und fällt die nach mehreren Tagen abfiltrirte Flüssigkeit mit basisch essigsaurem Blei; mit dem Niederschlage verfährt man wie bei der Darstellung aus Safran angegeben ist. — Das Crocin ist nach dem Zerreiben ein lebhaft rothes Pulver, leicht in Wasser und Weingeist, schwer in Aether löslich; die Lösung besitzt die Farbe einer Chromsäurelösung und giebt mit Bleisalzen einen orangefarbenen Niederschlag. Concentrirte Schwefelsäure färbt die concentrirte wässrige Lösung erst indigblau, dann violett. Alkalien vermehren die Löslichkeit in Wasser in hohem Grade und bei der Destillation geht ein ölartiger Körper über, der sich nach einiger Zeit aus dem wässrigen Destillat als braune Masse abscheidet. Das Crocin färbt sich bei 120° schwärzlichbraun, wird bei 150° rothglänzend, bei 180° rothbraun unter Aufblähen und zersetzt sich bei 200° vollständig.

Beim Kochen des Crocins mit verdünnten Säuren zerlegt es sich in Crocetin und Zucker:

$$C_{58}H_{84}O_{30} + 5H_2O = \underset{\text{Crocetin.}}{C_{34}H_{46}O_{11}} + 4C_6H_{12}O_6.$$

Die Menge des sich abscheidenden Crocetins betrug 41 Proc., berechnet 49 Proc., es bleiben also 8 Proc. gelöst und da ausserdem nur Zucker auftritt, muss dessen Menge 56,6 Proc. sein. Der Zucker war süss, krystallisirte leicht, reducirte aber nur halb so viel Fehling'sche Kupferlösung als ein gleiches Gewicht Traubenzucker, verhält sich also möglicher Weise wie die Melitose (§. 283).

Crocetin, $C_{34}H_{46}O_{11}$ (?). — Es ist ein dunkelrothes amorphes Pulver, löst sich wenig in Wasser und Aether, leicht in Alkohol, verhält sich gegen concentrirte Schwefelsäure und Bleisalze wie das Crocin. Mit Zinnsalz gebeizte Zeuge werden beim Kochen damit schmutzig grüngelb gefärbt, nehmen aber mit verdünntem Ammoniak eine goldgelbe, glänzende, gegen Licht und Seife echte Farbe an.

§. 340. Solanin, $C_{43}H_{71}NO_{16}$. — Es wurde 1821 von Desfosses entdeckt und findet sich in verschiedenen Theilen der Solanumarten, z. B. in den Beeren von Solanum nigrum, S. tuberosum und S. dulcamara, besonders reichlich in den Kartoffelkeimen. Aeltere Untersuchungen über Solanin sind von Otto (Ann. 7, 150; 26, 232), Wackenroder (Berz. Jahresber. 24, 404), Baumann (ibid. 406) u. A. ausgeführt. Das Solanin besitzt basische Eigenschaften und es wurde deshalb als stickstoffhaltig betrachtet, bis O. Gmelin (Ann. 110, 167) das Fehlen des Stickstoffs behauptete und zugleich seine Spaltbarkeit in Zucker und Solanidin nachwies, welche letztere auch Zwenger (Ann. 109, 244) gefunden hat. Zwenger und Kind (Ann. 118, 129) haben in neuester Zeit eine ausführliche Untersuchung des Solanins geliefert, die Spaltung in Solanidin und Zucker bestätigt und die oben angeführte Formel festgestellt, nach welcher das Solanin allerdings ein stickstoffhaltiger Körper ist.

Frische zerkleinerte Kartoffelkeime kocht man mit schwach schwefelsäurehaltigem Wasser aus, fällt die schnell ausgepresste Flüssigkeit in der Wärme mit Ammoniak, filtrirt den Niederschlag nach längerem Stehen ab, trocknet ihn und zieht ihn mit kochendem Weingeist aus. Beim Erkalten des Filtrats scheidet sich das Solanin ziemlich vollständig aus und wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Weingeist gereinigt. Es muss in kalter, mässig concentrirter Salzsäure vollkommen ohne Trübung löslich sein.

Das Solanin krystallisirt aus der heissen weingeistigen Lösung beim Erkalten, oder aus der kalten weingeistigen Lösung beim Verdunsten in feinen, seideglänzenden Nadeln, wird aus der wässrigen Lösung seiner Salze durch Alkalien als gelatinöser Niederschlag gefällt, löst sich kaum in Wasser und Aether, wenig in kaltem, leichter in kochendem Weingeist. Es schmeckt schwach bitter, färbt sich beim Erhitzen und schmilzt bei ungefähr 235° zu einer gelblichen Masse, die beim Erkalten amorph erstarrt, zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen, dabei den Geruch nach verbrennendem Zucker verbreitend, und giebt bei rasch ausgeführter trockner Destillation eine dickflüssige Masse, die vorzugsweise Solanidin gelöst enthält. Es reagirt sehr schwach alkalisch, löst sich leicht in Säuren und bildet damit Salze von bitterem und stark brennendem Geschmack, welche sich leicht in Alkohol lösen und daraus beim Verdunsten meist in durchscheinend gelatinösen Massen gewonnen werden, sich leicht in wenig Wasser lösen, durch mehr Wasser aber unter Abscheidung von Solanin zersetzt werden und in Aether fast unlöslich sind. Concentrirte Salpetersäure bildet damit in der Kälte eine farblose Lösung, welche sich bald bläulichroth färbt und dann ein braunes Harz abscheidet; beim Erhitzen mit der Säure erfolgt Zersetzung und aus der gelben Flüssigkeit scheiden sich weisse Krystalle ab. — Gold- und Silberlösung werden vom Solanin reducirt, die Fehling'sche Kupferlösung bleibt beim Kochen unverändert, Kalilauge ist auch bei längerem Kochen ohne Einwirkung, beim Kochen mit verdünnten Säuren tritt aber Zerlegung in Zucker und ein Solanidinsalz ein, welche Spaltung auch von concentrirten Säuren in der Kälte bewirkt wird, wobei aber das abgeschiedene Solanidin sich in zwei neue Alkaloide verwandelt:

$$\underset{\text{Solanin.}}{C_{43}H_{71}NO_{16}} + 3H_2O = \underset{\text{Solanidin.}}{C_{25}H_{41}NO} + 3(C_6H_{12}O_6).$$

Der abgeschiedene Zucker zeigt alle Eigenschaften des Traubenzuckers; die Gleichung verlangt 63 Proc., gefunden wurden 65,2 Proc. Zucker.

Salzsaures Solanin, $C_{43}H_{71}NO_{16}, HCl$. Aether fällt es aus der weingeistigen Lösung als gelatinösen Niederschlag, der an der Luft zu einer farblosen gummiartigen Masse eintrocknet. Die weingeistige mit Platinchlorid vermischte Lösung giebt mit Aether einen schwach gelblichen Niederschlag, $C_{43}H_{71}NO_{16}, HCl, PtCl_2$, der durch wiederholtes Lösen in Weingeist und Fällen mit Aether gereinigt wird und nach dem Trocknen im Vacuum eine gelbe, amorphe, spröde, hygroskopische Masse darstellt. — Saures schwefelsaures Solanin, $C_{43}H_{71}NO_{16}, SH_2O_4$. Wird durch Aether aus der weingeistigen, mit verdünnter Schwefelsäure vermischten Lösung des Solanins gefällt und gleicht im Aeussern der salzsauren Verbindung, wird aber nicht durch Wasser zersetzt. — Das neutrale Salz, $2(C_{43}H_{71}NO_{16}), SH_2O_4$, ist gummiartig und wird

beim Auflösen des Solanins in einer wässrigen Lösung des sauren Salzes erhalten.

Solanidin, $C_{25}H_{41}NO$. — Solanin wird mit sehr verdünnter Schwefelsäure so lange gekocht, bis die Flüssigkeit gelblich erscheint, die beim Erkalten sich abscheidende Krystallmasse von schwefelsaurem Solanidin mit wenig Wasser gewaschen, in wenig verdünntem Weingeist gelöst und mit kohlensaurem Barium zersetzt. Der Niederschlag wird mit absolutem Weingeist ausgekocht, das beim Erkalten des Filtrats auskrystallisirende Solanidin in kaltem Aether gelöst und die beim Verdunsten gewonnenen Krystalle noch so oft durch Auflösen in Aether und Verdunsten der Lösung gereinigt, bis sie vollkommen weiss sind. — Leichter erhält man das Solanidin durch Zersetzung des Solanins mit Salzsäure, Fällen des abgeschiedenen und wieder in Weingeist gelösten salzsauren Solanins mit Ammoniak und Umkrystallisiren des gefällten Solanidins aus Weingeist und Aether.

Das Solanidin krystallisirt in feinen, seideglänzenden Nadeln, löst sich leicht in Weingeist und Aether, kaum in kochendem Wasser, schmeckt in alkoholischer Lösung bitter und etwas adstringirend, bleibt bei 100° unverändert, schmilzt über 200° und erstarrt beim Erkalten strahlig krystallinisch, sublimirt bei raschem Erhitzen fast vollständig ohne Veränderung, zersetzt sich dagegen bei langsamem Erhitzen schon unter dem Schmelzpunkt. Es wird durch Kochen mit Alkalien nicht verändert, reducirt nicht Gold- und Silberlösung und die Fehling'sche Kupferlösung, wird durch kalte concentrirte Salpetersäure nach und nach in eine rothe ölige Flüssigkeit verwandelt und in der Wärme von dieser Säure zersetzt. Concentrirte Schwefelsäure färbt das Solanidin roth, löst es dann mit rother Farbe und Wasser fällt zwei neue Alkaloide; dieselben bilden sich bei längerem Stehen der Lösung des Solanidins oder Solanins in verdünnterer Schwefelsäure.

Das Solanidin reagirt etwas stärker alkalisch als das Solanin und bildet mit den Säuren Salze, die in der Regel leicht krystallisiren und in Wasser und Säuren schwer löslich sind.

Salzsaures Solanidin, $C_{25}H_{41}NO,HCl$. — Säulen, die wenig in Wasser und freier Salzsäure, fast nicht in Aether, leicht in Alkohol löslich sind, in sehr hoher Temperatur schmelzen und schon vor dem Schmelzen unzersetzt sublimiren. Wird die weingeistige und mit Platinchlorid vermischte Lösung in Wasser gegossen, so scheiden sich gelbliche Flocken ab, die in heissem Weingeist gelöst und mit Wasser bis zur eintretenden Trübung vermischt die Platinverbindung, $C_{25}H_{41}NO,HCl,PtCl_2$, als gelblich gefärbtes, aus mikroskopischen Kügelchen bestehendes Pulver liefern.

Die von Moitessier (Ann. 101, 368) beschriebenen Verbindungen Aethylsolanin, Amylsolanin und Aethylamylsolanin konnte O. Gmelin nicht erhalten, welcher bei wochenlangem Erhitzen des Solanins mit Jodäthyl auf 112° durchaus keine Einwirkung bemerkte.

§. 341. Digitalin. — Es ist der wirksame Bestandtheil der Digitalis purpurea und kommt in grösster Menge im Samen vor. Man hat dasselbe noch nicht in reinem Zustande erhalten, daher die Angaben über Zusammensetzung und Eigenschaften sehr von einander abweichen. (Vergl. Homolle, Berz. Jahresber. 26, 720. Homolle und Quevenne, Jahresber. 1851, 567. Walz, ibid. und Jahresber. 1858, 528.) — Die getrockneten und gepulverten Blätter zieht man mit kaltem Wasser aus, fällt mit basisch essigsaurem Blei, befreit das Filtrat mit kohlensaurem Natrium von Blei,

mit oxalsaurem Ammonium vom Kalk, mit phosphorsaurem Natrium von der Magnesia und fällt dann mit Gerbsäure das Digitalin; dieser Niederschlag wird noch feucht mit Bleiglätte zerrieben, dann mit Weingeist digerirt, die weingeistige Lösung mit Thierkohle entfärbt, in gelinder Wärme verdunstet und mit kochendem Aether behandelt, der Digitalin ungelöst lässt; um dasselbe weiter zu reinigen, soll es noch mit Wasser ausgezogen und der Rückstand mit kaltem Weingeist (70 Proc.) zum Brei angerieben werden, den man auf einem Filter abtropfen lässt, und mit Alkohol von derselben Stärke nachwäscht, so lange derselbe noch ungefärbt abläuft; das Zurückbleibende löst man in siedendem Alkohol (80 bis 85 Proc.) und filtrirt. Es scheidet sich dann beim Erkalten das Digitalin fast vollständig in einer aus mikroskopischen rundlichen Körnern bestehenden Masse ab (welche nach dem Trocknen bei 100° $\mathrm{C}_{11}\mathrm{H}_{19}\mathrm{O}_9$ zusammengesetzt sein soll. Delffs). Es färbt sich bei 180°, löst sich in den Säuren und giebt bei anhaltendem Kochen mit verdünnten Säuren eine die Fehling'sche Lösung reducirende Substanz. Es schmeckt sehr bitter und wirkt äusserst giftig.

Nach Kosmann (Centralbl. 1861, 109) spaltet sich das Digitalin mit Schwefelsäure in Digitalretin und Zucker:

$$\underset{\text{Digitalin.}}{\mathrm{C}_{27}\mathrm{H}_{44}\mathrm{O}_{15}\,(?)} + 2\,\mathrm{H_2O} = \underset{\text{Digitalretin.}}{\mathrm{C}_{15}\mathrm{H}_{24}\mathrm{O}_5\,(?)} + \underset{\text{Zucker.}}{2\,\mathrm{C}_6\mathrm{H}_{12}\mathrm{O}_6}.$$

Das Digitalretin ist ein amorpher, in Wasser unlöslicher, in Aether und Alkohol (90°) wenig löslicher, in kochendem Alkohol leicht löslicher Körper, der sich in Alkalien nicht auflöst und von basisch essigsaurem Blei aus der alkoholischen Lösung gefällt wird.

Das Digitalin soll sich beim Kochen mit Alkalien in Digitalinsäure verwandeln, die mit verdünnter Schwefelsäure ebenfalls in Digitalretin und Zucker zerfällt.

§. 342. Myronsäure (vergl. S. 448). — Sie ist in neuester Zeit wieder von Ludwig und Lange (Centralbl. 1861, 148) untersucht. — Der frisch gestossene Senf wird mit heissem Weingeist (80 Proc.) ausgezogen, der Rückstand mit kaltem Wasser behandelt, die Lösungen im Wasserbade verdunstet und der Rückstand mit schwächerem heissem Weingeist ausgezogen; diese Auszüge geben bei der Concentration Krystalle von myronsaurem Kalium (0,2 Proc.). Das myronsaure Kalium soll $\mathrm{C}_{10}\mathrm{H}_{19}\mathrm{KNS}_2\mathrm{O}_{19}$ (?) zusammengesetzt sein und giebt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure eine Flüssigkeit, welche die Fehling'sche Kupferlösung reducirt. Die Lösung absorbirt nach Zusatz von Myrosin Sauerstoff, scheidet Schwefel ab, riecht nach Senföl und enthält schwefelsaures Kalium und Zucker (45 Proc.), von welchem nur die Hälfte nach unmittelbarem Zusatz der Hefe in Gährung geräth, die andere Hälfte erst nach dem Kochen der abfiltrirten Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure; zerstossener weisser Senf entwickelt aus der Lösung des myronsauren Kaliums auch Senföl. — Das myronsaure Kalium färbt sich beim Kochen mit Kalilauge unter Ammoniakentwickelung gelb und entwickelt dann auf Zusatz von Salzsäure Schwefelwasserstoff; ähnlich verhält sich Kalkmilch, wobei aber noch ein Niederschlag von kohlensaurem Calcium entsteht, und die mit Salzsäure vermischte Lösung zeigt mit Eisenchlorid nicht die Reaction auf Sulfocyansäure. Die wässrige Lösung setzt beim Erwärmen mit Sublimat Calomel, mit salpetersaurem Quecksilber(oxydul) metallisches Quecksilber ab und salpetersaures Silber bewirkt nach eini-

gen Minuten einen weissen Niederschlag, der sich beim Kochen löst und bald als schwarzes Schwefelsilber wieder erscheint, wobei starker Geruch nach Senföl auftritt. — Ludwig und Lange betrachten das myronsaure Kalium als eine Verbindung von schwefligsaurem Kalium mit Senföl und Zucker.

§. 343. Ruberythrinsäure, $C_{22}H_{24}O_{12}$ (?). — Nach Rochleder (Ann. 80, 321; 82, 205) findet sich diese Verbindung in der Krappwurzel (von Rubia tinctoria) und liefert bei Einwirkung der Alkalien oder Säuren und bei der Gährung der Krappwurzel Zucker und den Krappfarbestoff, das Alizarin. Dass letzterer in der frischen Krappwurzel nicht in freiem Zustande vorkomme, sondern durch Zersetzung aus einer anderen Verbindung entstehe, zeigten schon Higgins (Journ. f. prakt. Chem. 46, 1) und Schunck (Ann. 81, 336; 87, 344); Higgins nannte diese Verbindung Xanthin, Schunck dagegen Rubian. Obgleich nun die Untersuchungen der drei genannten Chemiker den Gegenstand nur unvollständig beleuchten, so scheint doch daraus mit einiger Wahrscheinlichkeit zu folgen, dass Xanthin und Rubian nur unreine Ruberythrinsäure sind.

Statt der oben berechneten Formel $C_{22}H_{24}O_{12}$ ($C = 55{,}0$; $H = 5{,}0$) nimmt Rochleder $C_{36}H_{40}O_{20}$ (gefunden $C = 54{,}5$; $H = 5{,}1$), Schunck $C_{28}H_{34}O_{15}$ (gefunden $C = 54{,}8$; $H = 5{,}5$) und Gerhardt $C_{16}H_{16}O_{8} + HO$ (berechnet $C = 55{,}8$; $H = 4{,}9$) an. — Der mit heissem Wasser bereitete Auszug der frischen Krappwurzel wird mit Bleizucker gefällt, die vom Niederschlage getrennte Flüssigkeit mit (nicht überschüssigem) basisch essigsaurem Blei versetzt und der dunkel-fleischfarbene Niederschlag in Wasser vertheilt und mit Schwefelwasserstoff zerlegt; die Ruberythrinsäure wird hierbei vom Schwefelblei zurückgehalten, welches mit wenig kaltem Wasser gewaschen und mit Alkohol ausgekocht wird. Aus der eingedampften weingeistigen und mit Wasser verdünnten Lösung fällt wenig Barytwasser einen weissen, zu entfernenden, mehr Barytwasser darauf einen dunkelrothen Niederschlag von ruberythrinsaurem Barium, der in verdünnter Essigsäure gelöst und nach Neutralisation der meisten Säure mit Ammoniak wieder mit basisch essigsaurem Blei gefällt wird; das jetzt gewonnene reine ruberythrinsaure Blei wird mit Alkohol angerührt, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, die alkoholische Lösung mit dem Schwefelblei zum Sieden erhitzt und heiss filtrirt; beim Erkalten und Verdunsten des Filtrats krystallisirt Ruberythrinsäure heraus, die nochmals aus möglichst wenig heissem Wasser umkrystallisirt wird. — Seideglänzende, gelbe Prismen, schwierig in kaltem, leicht in heissem Wasser, in Alkohol und Aether mit goldgelber Farbe, in wässrigen Alkalien mit blutrother Farbe löslich. Die wässrige Lösung wird von Barytwasser dunkel-kirschroth, von basisch essigsaurem Blei und nach Zusatz von Alaunlösung von Ammoniak zinnoberroth gefällt. — Die Lösung der Ruberythrinsäure in Alkalien nimmt beim Kochen die Farbe einer alkalischen Alizarinlösung an und Säuren fällen dann Alizarin; beim Kochen mit verdünnter Salzsäure scheidet sich eine gelbe Gallerte aus, die sich zu gelben Flocken von Alizarin zusammenzieht, und in der Lösung ist Zucker nachzuweisen. Diese Zersetzung geschieht wahrscheinlich nach folgender Gleichung:

$$\underset{\text{Ruberythrinsäure.}}{C_{22}H_{24}O_{12}} + 3\,H_2O = \underset{\text{Alizarin.}}{C_{10}H_6O_3} + \underset{\text{Zucker.}}{2\,C_6H_{12}O_6}.$$

Emulsin bewirkt diese Spaltung der Ruberythrinsäure nicht.

Nach Schunck stellt man nach folgender Methode das Rubian dar: Krapp wird auf einem Seihetuch mit siedendem Wasser übergossen (auf 1 Pfund Krapp 4 Quart Wasser), zur heissen Flüssigkeit Knochenkohle gesetzt (1 Unze auf 1 Pfund Krapp), gut umgerührt, die braune Flüssigkeit nach dem Absetzen der Kohle decantirt und diese auf einem Filter mit kaltem Wasser gewaschen, bis das Waschwasser beim Kochen mit Salzsäure sich nicht mehr grün färbt. Die Knochenkohle wird dann so lange mit siedendem Alkohol ausgezogen, als dieser sich noch gelb färbt, die Lösung verdunstet, und das noch unreine Rubian nochmals auf gleiche Weise mit derselben Knochenkohle behandelt. Wenn eine Probe des zum Auskochen der Knochenkohle benutzten Alkohols sich mit Salzsäure nicht mehr grün färbt, sondern gelb bleibt, wird der Alkohol durch Destillation entfernt, von einer flockigen Substanz filtrirt, das erkaltete Filtrat mit Schwefelsäure vermischt, von den gefällten harzigen Tropfen wieder filtrirt, mit kohlensaurem Blei die Schwefelsäure entfernt und das Filtrat in sehr gelinder Wärme eingedampft. — Das Rubian, welches nicht frei von (5 bis 7 Proc.) Asche erhalten werden konnte, ist eine harte, glänzende, amorphe, dem Gummi gleichende Masse, in dünnen Schichten mit gelber Farbe durchscheinend, in grösseren Stücken dunkelbraun, leicht in Wasser, weniger in Alkohol, nicht in Aether löslich, schmeckt bitter, zersetzt sich bei 130° und giebt in höherer Temperatur orangefarbene Dämpfe von Alizarin. Die wässrige Lösung giebt weder mit Säuren noch mit Metallsalzen, ausser mit basisch essigsaurem Blei einen Niederschlag. — Concentrirte Schwefelsäure löst das Rubian mit rother Farbe; kochende Salpetersäure bildet Phtalsäure; verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure fällen in der Siedhitze gelbe Flocken und in der Lösung bleibt Zucker. (Die gelben Flocken bestehen aus Alizarin, Rubianin — aus heissem Alkohol in gelben Nadeln anschiessend —, Rubiretin — ein braunes Harz — und Verantin — ein röthlichbraunes Pulver —.) Ammoniak und die fixen Alkalien färben die Rubianlösung roth, Baryt und Kalk bringen rothe Niederschläge hervor; (bei Luftzutritt sollen die Alkalien und alkalischen Erden das Rubian in Rubiansäure — gelbe Nadeln —, Rubihydran, Rubidehydran und Rubiadin zersetzen). Ein in der Krappwurzel vorkommendes Ferment, das Erythrozym — aus dem mit kaltem Wasser bereiteten Auszug des Krapps mit Weingeist zu fällen — soll eine Lösung des Rubians in einigen Stunden in eine Gallerte verwandeln, die Alizarin und andere Producte enthält; Bierhefe, in Zersetzung begriffene Proteinstoffe u. s. w. sollen ohne Einwirkung sein.

§. 344. Morindin. — Es ist der Farbstoff der Morinda citrifolia (Sooranjee) und von Anderson (Jahresber. 1847 und 1848, 748) untersucht. — Die Wurzelrinde wird wiederholt mit Weingeist ausgekocht und der Auszug heiss filtrirt; es scheidet sich beim Erkalten ein brauner flockiger Niederschlag ab, der aus den letzten Abkochungen der Rinde immer reineres Morindin enthält; dieses wird durch Umkrystallisiren aus Weingeist und mit Salzsäure angesäuertem Weingeist gereinigt. — Kleine, concentrisch gruppirte, gelbe, seideglänzende Nadeln, nicht in Aether, wenig in kaltem Wasser und Weingeist, leichter in kochendem Wasser und Weingeist löslich; Alkalien lösen sie mit orangerother Farbe, concentrirte Schwefelsäure mit Purpurfarbe. Die Morindinlösung giebt mit basisch essigsaurem Blei einen carmoisinrothen, mit den alkalischen Erden rothe und auf Zusatz von Ammoniak mit Eisenchlorid einen braunen Niederschlag. — Das Morindin schmilzt beim Erhitzen in verschlossenen Gefässen, kommt in's Kochen, liefert ein rothes Sublimat und hinterlässt Kohle.

Der in rothen Nadeln sublimirende Körper ist Morindon, das sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, mit violetter Farbe in Alkalien und concentrirter Schwefelsäure löst und in ammoniakalischer Lösung mit Barytwasser einen kobaltblauen, mit Alaun einen rothen Niederschlag giebt.

Nach Rochleder ist die Ruberythrinsäure mit dem Morindin und das Alizarin mit dem Morindon identisch (Jahresber. 1851, 548). Für das Morindin fand Anderson die Zusammensetzung $C = 55,4$, $H = 5,1$, welche ziemlich zur Formel der Ruberythrinsäure (siehe oben) passt. Das Morindon ist aber nach Anderson $C = 65,8$, $H = 4,1$ zusammengesetzt, während Alizarin $C = 68,9$, $H = 3,4$ verlangt.

§. 345. Indican, $C_{26}H_{31}NO_{17}$ (?). — Aus verschiedenen Pflanzen — Indigofera tinctoria, I. argentea, I. disperma, Nerium tinctorium, Polygonum tinctorium, Isatis tinctoria — wird ein als Farbematerial vielfach angewandter Stoff, der Indigo, dargestellt. Es herrschten über ihn verschiedene Ansichten: er solle fertig gebildet in den Pflanzen vorkommen; er sei in den Pflanzen als sogenannter reducirter Indigo, als Indigweiss enthalten; er bilde sich bei den zu seiner Gewinnung stattfindenden Operationen durch eine Art Gährung. Nach Schunck (Jahresber. 1855, 659; 1858, 464) bildet er sich dagegen durch Spaltung aus einer den Glucosiden nahe stehenden Verbindung, dem Indican, welches unter Wasseraufnahme in Indigblau und Indiglucin zerfallen soll:

$$\underset{\text{Indican.}}{C_{26}H_{31}NO_{17}} + 2H_2O = \underset{\text{Indigblau.}}{C_8H_5NO} + \underset{\text{Indiglucin.}}{3C_6H_{10}O_6}.$$

Zur Darstellung des Indicans zieht man getrocknete und gepulverte Waidblätter (Isatis tinctoria) mit kaltem Alkohol aus, verdunstet den dunkelgrünen Auszug nach Zusatz von wenig Wasser bei gewöhnlicher Temperatur in einem raschen Luftstrom, filtrirt nach einigen Stunden die hellbraun gewordene Flüssigkeit von einem ausgeschiedenen fetten, grünen Farbstoff, schüttelt sie mit frisch gefälltem Kupferoxyd; befreit das Filtrat mit Schwefelwasserstoff vom Kupfer und verdampft die nun gelb gewordene Flüssigkeit wieder bei gewöhnlicher Temperatur in einem Luftstrom. Der zurückbleibende braune Syrup wird mit kaltem Alkohol behandelt, die alkoholische Lösung mit dem doppelten Volum Aether vermischt und nach dem Klären filtrirt und wieder bei gewöhnlicher Temperatur verdampft. — Das Indican bleibt als hellbrauner Syrup, schmeckt schwach bitter und ekelerregend, reagirt sauer, bläht sich beim Erhitzen auf und liefert ein öliges Destillat und entwickelt mit Kali gekocht Ammoniak. Die alkoholische Lösung giebt auf Zusatz von wenig alkoholischer Bleizuckerlösung einen schmutzig gelben, das Filtrat auf Zusatz von mehr Bleizucker einen rein schwefelgelben Niederschlag (A) und die davon filtrirte Flüssigkeit endlich auf Zusatz von Ammoniak noch einen Niederschlag (B). (Diese Niederschläge enthalten wechselnde Mengen Blei und die organische Substanz entspricht in A der Formel $C_{26}H_{31}NO_{17}$, in B der Formel $C_{26}H_{33}NO_{18}$.)

Bei Zersetzung des Indicans mit Säuren treten verschiedene Producte auf, welche theilweise bekannt sind, theilweise einer genaueren Untersuchung bedürfen. Schunck giebt an: Kohlensäure, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Indiglucin, Indigblau, Indirubin, Indifulvin, Indifuscin, Indiretin.

Indigblau wird später beschrieben werden.

Das Indirubin ist isomer mit Indigblau, krystallisirt in roth durchscheinenden Nadeln, löst sich in Alkohol mit purpurrother Farbe, scheint unzersetzt zu sublimiren und giebt mit Natronlauge und reducirenden Substanzen eine farblose Lösung, aus der sich an der Luft das Indirubin wieder abscheidet.

Indiglucin, $C_6H_{10}O_6$. — Indican wird mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, das Filtrat mit kohlensaurem Blei, dann mit Schwefelwasserstoff behandelt und die filtrirte Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur im raschen Luftstrom eingedampft; der Rückstand wird in Alkohol gelöst, die Lösung mit dem doppelten Volum Aether vermischt und der sich abscheidende Syrup nach der Lösung in Wasser mit Bleizucker vermischt und die von der Trübung abfiltrirte Flüssigkeit mit Ammoniak versetzt. Der Niederschlag ist eine Verbindung des Bleioxyds mit dem Indiglucin ($C_6H_9O_{11}, 4PbO$?), aus welchem mit Schwefelwasserstoff das Indiglucin abgeschieden wird. Beim Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure bleibt es als schwach süsslich schmeckender, farbloser oder gelblicher Syrup, der beim Erhitzen sich aufbläht und den Geruch nach verbranntem Zucker verbreitet, die Fehling'sche Kupferlösung reducirt und aus der Silberlösung auf Zusatz von Ammoniak metallisches Silber, aus Goldchlorid Gold abscheidet; die wässrige Lösung wird in Berührung mit Hefe sauer.

§. 346. Glycyrrhizin, $C_{24}H_{36}O_9$(?). — Es findet sich in der Süssholzwurzel und wurde von Pfaff, Robiquet, Berzelius (Pogg. Ann. 10, 243), Vogel (Ann. 48, 347), Lade (Ann. 59, 224) und Gorup-Besanez (Ann. 118, 236) untersucht. — Der wässrige Auszug der Wurzel wird aufgekocht, filtrirt, verdunstet, von der dabei sich abscheidenden stickstoffhaltigen Substanz getrennt und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt; der hellgelbe, flockige, nach einigen Stunden zähe, pechartige Niederschlag wird durch Waschen mit Wasser von Säure befreit, in Alkohol gelöst, die Lösung mit geringen Mengen Aether vermischt, von dem pechartigen Niederschlag befreit, wieder verdunstet und mit dem Rückstande diese Operation noch einmal wiederholt. — Das so gereinigte Glycyrrhizin ist ein amorphes, gelblichweisses Pulver, von bittersüssem Geschmack, schmilzt beim Erhitzen, verbrennt mit leuchtender Flamme, ist in kaltem Wasser schwierig, in heissem ziemlich leicht mit gelber Farbe löslich und beim Erkalten trübt sich die Lösung unter Abscheidung harziger Tröpfchen; löst sich leicht in kaltem Weingeist und erwärmtem Aether. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit rothbrauner Farbe, die Alkalien mit rothgelber Farbe unter Entwickelung eines eigenthümlichen Geruchs. Salpetersäure wirkt schon in der Kälte, energischer in der Wärme unter Bildung von Oxalsäure und einer blassgelben krystallisirenden Nitrosäure darauf ein. Chromsaures Kalium und Schwefelsäure und ebenso Bleisuperoxyd verursachen heftige Reaction. Chlorbarium, Kupfervitriol, Eisenchlorid und Bleiessig bewirken Niederschläge, Chlorcalcium, Bleizucker, Silberlösung u. s. w. bringen dagegen keine Fällung in der wässrigen Lösung hervor. — Die Bleiverbindung, $C_{24}H_{36}O_9, Pb_2O, 4PbHO$ (?), ist ein gelblichweisser flockiger Niederschlag.

Bei Behandlung mit Salpetersäure oder einer kalt gehaltenen Mischung concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure entsteht ein hellgelbes, in Wasser und Alkohol lösliches Pulver, vielleicht $C_{24}H_{34}O_9$ zusammengesetzt.

Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerlegt sich das Glycyrrhizin in Zucker und Glycyrrhetin. Dieses ist ein braungelbes Harz, das durch Behandlung seiner weingeistigen Lösung mit Thierkohle entfärbt werden kann und dann ein fast weisses, amorphes Pulver bildet. Es schmeckt anfangs kaum, dann stark bitter, schmilzt beim Erhitzen, löst sich nicht in Wasser, leichter in Alkohol und Aether; Alkalien lösen es mit braunrother, concentrirte Schwefelsäure löst es mit amarantrother Farbe, die allmälig in Violett übergeht.

Gratiolin, $C_{20}H_{34}O_7$ (Walz, Centralbl. 1858, 689). — Es findet sich in Gratiola officinalis. — Der wässrige Auszug der Pflanze wird mit basisch essigsaurem Blei ausgefällt, das Filtrat vom Blei befreit und dann mit Tanninlösung gefällt; der ausgewaschene und getrocknete Niederschlag wird mit Alkohol ausgezogen, der Auszug durch Schütteln mit Bleioxydhydrat von der Gerbsäure befreit, mit Thierkohle entfärbt, verdunstet, der trockne Rückstand mit wasserfreiem Aether geschüttelt und das ungelöst Gebliebene mit kaltem Wasser ausgewaschen; es bleibt Gratiolin zurück, das man in Weingeist aufnimmt und durch Verdunsten der weingeistigen Lösung gewinnt. — Das Gratiolin kann aus

kochendem Wasser in Krystallen erhalten werden. Bei anhaltendem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt es sich in Zucker, eine harzige Substanz, Gratioleretin, $C_{12}H_{28}O_3$, und atlasglänzende Krystalle, Gratioletin, $C_{17}H_{28}O_3$, die in Wasser und Aether unlöslich, in Alkohol löslich sind.

Gratiosolin ($C_{23}H_{42}O_{25}$?). — Es ist in der Gratiola in grösserer Menge als das Gratiolin enthalten und scheidet sich beim Verdunsten der wässrigen Lösung, welche beim Auswaschen des rohen Gratiolin gewonnen ist (siehe oben) in Tropfen aus. Nach dem Trocknen ist es ein gelbes Pulver, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Säuren und Alkalien zerlegen es leicht in Zucker und Gratiosoletin ($C_{20}H_{34}O_{17}$?), welches letztere in Wasser löslich ist und durch Gerbsäure gefällt wird. Beim Kochen mit verdünnten Säuren wird das Gratiosoletin weiter zerlegt in Zucker und ein harziges Product, das an Aether eine Substanz, Gratiosoleretin ($C_{17}H_{26}O_9$?) (zusammenballendes, nicht krystallinisches Pulver), abgiebt, während eine in Alkohol lösliche Substanz, Hydrogratiosoleretin ($C_{17}H_{28}O_{11}$?) (gelbes Pulver), zurückbleibt.

Convallarin ($C_{17}H_{31}O_{11}$?) (Walz, Jahresber. 1858, 318). — Die während oder nach der Blüthe gesammelten Maiblumen (ganze Pflanze mit Wurzel) werden getrocknet, mit Alkohol ausgezogen, der Auszug mit basisch essigsaurem Blei geschüttelt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff behandelt und verdunstet; es scheiden sich Krystalle des Convallarin ab, die kaum in Wasser, nicht in Aether, leicht in Alkohol löslich sind, deren wässrige Lösung kratzend schmeckt und stark schäumt und die beim Kochen mit verdünnten Säuren in Zucker und in in Aether lösliches Convallaretin ($C_{14}H_{26}O_3$?) zerfallen. — Die Mutterlauge, aus welcher das Convallarin abgeschieden ist, tritt an Wasser Convallamarin ($C_{23}H_{44}O_{12}$?) ab, das mit Gerbsäure gefällt wird. Aus der Gerbsäureverbindung abgeschieden ist es ein weisses, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether kaum lösliches, bitter schmeckendes Pulver, das sich mit verdünnten Säuren in Zucker und Convallamaretin ($C_{20}H_{36}O_8$?) (krystallinische Flittern) spaltet.

Bryonin ($C_{48}H_{80}O_{19}$?) und Bryonetin (krystallisirbar) sind (nach Walz, Centralbl. 1859, 8) in der Wurzel von Bryonia alba enthalten; das Bryonin soll sich beim Kochen mit Säuren zerlegen in Zucker, Bryonetin ($C_{21}H_{35}O_7$?) und Hydrobryotin ($C_{21}H_{37}O_8$?).

Globularin, $C_{30}H_{44}O_{14}$ (?) (Walz, Centralbl. 1861, 6). — Es kommt in den Blättern von Globularia Alypum vor und soll sich zerlegen können in Globularetin, Paraglobularetin und Wasser:

$$C_{30}H_{44}O_{14} = \underset{\text{Zucker.}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Globularetin.}}{C_{12}H_{14}O_3} + \underset{\text{Paraglobularetin.}}{C_{12}H_{16}O_4} + H_2O.$$

Paridin, $C_{32}H_{56}O_{14}$ (?) (Walz, Centralbl. 1861, 6). — Es findet sich in Paris quadrifolia, ist krystallisirbar und soll sich in alkoholischer Lösung mit Salzsäure zerlegen nach der Gleichung:

$$C_{32}H_{56}O_{14} + H_2O = \underset{\text{Paridol.}}{C_{26}H_{46}O_9} + \underset{\text{Zucker.}}{C_6H_{12}O_6}.$$

Paristyphnin, $C_{38}H_{64}O_{18}$ (?) (Walz l. c.). — Findet sich ebenfalls in Paris quadrifolia und soll sich mit Schwefelsäure in Paridin und Zucker spalten:

$$C_{38}H_{64}O_{18} + 2H_2O = \underset{\text{Paridin.}}{C_{32}H_{56}O_{14}} + \underset{\text{Zucker.}}{C_6H_{12}O_6}.$$

Colocynthin. — In den Coloquinten (Cucumis Colocynthis) kommt dieser Stoff zugleich mit mehreren anderen vor; nach Walz (Jahresber. 1858, 531) soll das Colocynthin ($C_{28}H_{42}O_{23}$?) beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Zucker und einen in Wasser unlöslichen, in Aether löslichen Körper, Colocynthein ($C_{22}H_{32}O_{13}$?) zerfallen. — In den Coloquinten soll auch noch ein in weissen Nadeln krystallisirender Stoff Colocynthitin vorkommen.

Prophetinharz ($C_{23}H_{36}O_7$?) (Walz, Jahresber. 1859, 566). — Soll in Cucumis Prophetarum vorkommen, und sich beim Kochen mit Salzsäure in Zucker und Prophetein ($C_{20}H_{30}O_4$?) zerlegen.

Gerbsäuren.

§. 347. Wir lassen diese Stoffe unmittelbar auf die Glucoside folgen, weil von dem bestuntersuchten mit grosser Wahrscheinlichkeit anzunehmen ist, dass er diesen Verbindungen angehört, was man von einigen der übrigen ebenfalls vermuthen kann, während von anderen bewiesen ist, dass sie keine Glucoside sind.

Man nennt Gerbstoffe oder Gerbsäuren im Pflanzenreich weit verbreitete Verbindungen, welche sauer reagiren, adstringirend schmecken, mit Eisenchlorid grüne oder blauschwarze Färbungen geben, Leim und die Proteinverbindungen fällen und mit thierischen Häuten Leder bilden.

Bei der trocknen Destillation liefern die Gerbsäuren zwei Verbindungen, **Brenzcatechin**, $C_6H_6O_2$, und **Pyrogallussäure**, $C_6H_6O_3$. Nach **Eissfeldt** (Ann. 92, 109) und **Uloth** (Ann. 111, 215) tritt ersteres bei der Destillation der eisengrünenden, letztere bei der Destillation der eisenbläuenden Gerbsäuren auf. — Brenzcatechin wurde erhalten aus dem Extract der Wurzel von Krameria triandra, Tormentilla erecta, Polygonum bistorta, des Krautes von Vaccinium Myrtillus (Heidelbeerpflanze), Pyrola umbellata, Calluna vulgaris, Ledum palustre; ferner aus der Catechusäure, dem Kino, der Moringerbsäure, dem Ammoniakgummi und dem Peucedanin. Mehrere Pflanzen — Tormentill- und Bistortawurzel — enthalten neben dem eisengrünenden auch eisenbläuenden Gerbstoff, der durch partielles Fällen mit essigsaurem Blei zuerst niedergeschlagen wird; bei der Verdunstung der durch trockne Destillation aus dem Extracte dieser Pflanzen gewonnenen Flüssigkeiten, welche neben Brenzcatechin Pyrogallussäure enthalten müssen, zerlegt sich letztere vollständig, während das Brenzcatechin nicht verändert wird.

Für technische Zwecke ist es häufig wünschenswerth den Gehalt gewisser Flüssigkeiten an Gerbsäure kennen zu lernen. Von verschiedenen hierfür vorgeschlagenen Methoden sollen nur zwei beschrieben werden.

Hammer (Centralbl. 1860, 989) leitet den Gehalt an Gerbsäure aus dem specifischen Gewicht der Lösungen ab. Das specifische Gewicht der Gerbsäurelösungen (Galläpfelgerbsäure?) bei 15° ist:

Procente reiner Gerbsäure.	Spec. Gew. bei 15°.
1	1,0040
2	1,0080
3	1,0120
4	1,0160
5	1,0201
6	1,0242
7	1,0283
8	1,0325
9	1,0367
10	1,0409

Enthält die zu untersuchende Lösung noch fremde Substanzen, so bestimmt man zuerst das specifische Gewicht der Lösung, entfernt dann durch Schütteln mit thierischer Haut die Gerbsäure und bestimmt das specifische Gewicht der colir-

ten Lösung wieder; zur Differenz der das specifische Gewicht bezeichnenden Zahlen wird 1 addirt und der dieser Zahl entsprechende Procentgehalt an Gerbsäure in der Tabelle aufgesucht. — Die Haut zur Fällung wird folgendermassen bereitet: Ein zum Gerben vorbereitetes Stück (Blösse) wird vollständig mit Wasser ausgewaschen, auf einem Brette ausgespannt, in gelinder Wärme getrocknet und mit einer groben Feile in Pulver verwandelt. Von diesem gebraucht man 4 Gewichtsth. um 1 Gewichtsth. Gerbsäure zu fällen; es wird dazu vorher in Wasser eingeweicht, in einem leinenen Tuche ausgepresst und dann mit der Gerbsäurelösung geschüttelt.

Müller (Centralbl. 1859, 42) setzt zu der Flüssigkeit, in welcher der Gerbstoff bestimmt werden soll, so lange eine mit Alaun vermischte Leimlösung, bis eine Probe der über dem Niederschlage stehenden klaren Flüssigkeit (in einem Uhrgläschen auf schwarzer Unterlage befindlich) weder mit dieser Leimlösung, noch mit einer Gerbsäurelösung einen Niederschlag giebt. — Die Leimlösung wird durch Auflösen von 1 Th. Tischlerleim in 32 Th. Wasser in der Wärme und Zusatz von $^1/_4$ Th. Alaun bereitet und in verschlossenen Gefässen aufbewahrt. Der Alaunzusatz bewirkt die schnelle Klärung der Flüssigkeit, was ohne denselben nicht der Fall ist. Von dieser Leimlösung sind 31 Gewichtsth. erforderlich um 1 Gewichtsth. Gerbstoff zu fällen. (Eine Bestimmung des Gerbstoffs nur mit Leimlösung wurde schon früher von Fehling angegeben, Jahresber. 1853, 683.)

§. 348. Galläpfelgerbsäure, Tannin, $C_{27}H_{22}O_{17}$. — Die erste genauere Untersuchung dieser Verbindung wurde von Berzelius (Pogg. Ann. 10, 257) ausgeführt; später haben bemerkenswerthe Arbeiten geliefert Pelouze (Ann. 10, 145), Robiquet (Journ. f. prakt. Chem. 11, 481), Strecker (Ann. 90, 328), der zuerst die Elementarzusammensetzung und Zerlegung in Zucker und Gallussäure ermittelte, Büchner (Ann. 53, 357), der mehrere Salze untersuchte.

Die Galläpfelgerbsäure findet sich in den Galläpfeln (Auswüchse der Zweige von Quercus infectoria, welche durch das Einlegen der Eier der Gallwespe hervorgebracht werden), in den chinesischen Galläpfeln und im Sumach (kleinere Zweige von Rhus coriaria). — In einem auf einer Flasche befestigten Deplacirungsapparat, dessen untere Oeffnung mit Baumwolle verstopft wird, übergiesst man Galläpfelpulver mit gewöhnlichem (weingeist- und wasserhaltigem) Aether. In der untergestellten Flasche sammeln sich zwei (oder drei) Schichten an, von welchen die unterste syrupdicke eine concentrirte Lösung der Gerbsäure in Wasser und Aether ist, die obere dünnflüssige aus Aether und wenig Gerbsäure besteht (die dritte mittlere Schicht ist ätherhaltiges Wasser mit wenig Gerbsäure). Die syrupdicke unterste Lösung wird zur Trockne verdunstet, der schwammige Rückstand wieder in Wasser gelöst und nochmals im Wasserbade verdunstet. Dieses zweite Auflösen in Wasser hat den Zweck eine flüchtige Substanz (Alkohol) vollständig zu entfernen, die von der Gerbsäure selbst bei 140° zurückgehalten wird; mehrere Chemiker sind der Ansicht, dass in der ätherischen Gerbsäurelösung ein Gerbsäureäther enthalten sei, der durch Zusatz von Wasser in Alkohol und Gerbsäure zerlegt werde. (Pelouze, Journ. f. prakt. Chem. 2, 301). — Nach Berzelius (Pogg. Ann. 10, 257) soll der warm bereitete wässrige Galläpfelauszug nach und nach mit verdünnter Schwefelsäure vermischt werden, bis der Niederschlag nicht mehr zusammenbackt, und die abgegossene Flüssigkeit dann vollständig mit Schwefelsäure ausgefällt werden. Den Niederschlag wäscht man auf einem Filter mit verdünnter Schwefelsäure, presst ihn zwischen Fliesspapier, löst ihn in reinem Wasser, digerirt mit kohlensaurem Blei und verdunstet das Filtrat im Vacuum über Schwefelsäure.

Die Gerbsäure ist ein weisses oder schwach gelblich gefärbtes, glänzendes, amorphes Pulver, das keinen Geruch besitzt, stark adstrin-

girend schmeckt und Lackmus stark röthet. In Wasser ist sie leicht, in Alkohol weniger löslich; in vollkommen wasserfreiem Aether bleibt sie unverändert am Boden liegen und löst sich nur in geringer Menge; auf Zusatz geringer Mengen Wasser fliesst sie aber sofort zu einer syrupartigen Flüssigkeit zusammen, über welcher eine dünne ätherische Lösung steht (Pelouze l. c. Bolley, Ann. 115, 63. — Nach Mohr [Ann. 61, 352] und Strecker [Ann. 90, 336] löst sie sich nicht unbedeutend in Aether, nach ersterem soll sie sogar mit wasserfreiem Aether eine syrupdicke Lösung bilden). In den fetten und flüchtigen Oelen ist sie unlöslich. Bittermandelöl löst sie reichlich und die Lösung oxydirt sich nur langsam an der Luft. — Aus der wässrigen Lösung wird die Gerbsäure durch Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsäure u. s. w. wieder gefällt; die Niederschläge enthalten die zur Fällung angewandten Säuren nicht in chemischer Verbindung (Strecker); auch Kochsalz, essigsaures Kalium und andere Salze der Alkalien (nicht Salpeter und Glaubersalz) fällen die Gerbsäure aus ihrer wässrigen Lösung.

Bei Abschluss der Luft hält sich eine wässrige Gerbsäurelösung unverändert; hat die Luft Zutritt, so wird Sauerstoff aufgenommen, ein gleiches Volum Kohlensäure abgegeben und es bildet sich ein Niederschlag von Gallussäure. Dieselbe Umsetzung erleidet die Gerbsäure in kürzerer Zeit, wenn sie mit Fermenten in Berührung ist, die sich in den Galläpfeln selbst befinden, daher die mit Wasser übergossenen Galläpfel nach längerem Stehen fast nur Gallussäure liefern. Bierhefe, Emulsin, Albumin u. s. w. bewirken diese Umsetzung ebenfalls (Laroque, Ann. 39, 97), ist sie aber schon in der Gerbsäurelösung beim Stehen an der Luft vor sich gegangen, so veranlassen sie die weinige Gährung des abgeschiedenen Zuckers. (Robiquet.)

Die Gerbsäure wird beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure in Zucker und Gallussäure zerlegt (Strecker):

$$\underset{}{C_{27}H_{22}O_{17}} + 4H_2O = \underset{\text{Gallussäure.}}{3C_7H_6O_5} + \underset{\text{Zucker.}}{C_6H_{12}O_6}.$$

Beim Kochen mit concentrirter Kalilauge tritt gleichfalls Gallussäure auf, der Zucker wird aber in schwarze humusartige Stoffe verwandelt. Eine Lösung der Gerbsäure in verdünnten Alkalien nimmt aus der Luft Sauerstoff auf und färbt sich intensiv roth, beim Kochen an der Luft entsteht Tannomelansäure (siehe unten).

Beim Erhitzen schmilzt die Gerbsäure und liefert zwischen 210° und 215° Kohlensäure, Pyrogallussäure und lässt einen bedeutenden schwarzen Rückstand von Gallhuminsäure.

Concentrirte Schwefelsäure löst die Gerbsäure mit bräunlicher Farbe, beim Erwärmen wird die Lösung schwarz und entwickelt schweflige Säure. Bei Behandlung mit Salpetersäure entsteht Oxalsäure. Chlor färbt die Gerbsäurelösung roth, dann gelb und entfärbt sie zuletzt unter vollständiger Zersetzung.

In Aceton löst sich die Gerbsäure unter Wärmeentwickelung und die Lösung liefert beim Verdunsten erst eine Gallerte, dann ein der

Gerbsäure gleichendes Pulver. Wird zu der zum Sieden erhitzten Lösung Ammoniak getropft, bis der Geruch danach stark bemerkbar ist, so bilden sich zwei Schichten, von welchen die untere eine Verbindung von Gerbsäure, Aceton und Ammoniak enthält. Beim Durchkneten und Zerreiben mit absolutem Alkohol wird sie in ein festes Pulver verwandelt, das vor Feuchtigkeit der Luft geschützt bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet wird; sie ist eine fast weisse, in Wasser lösliche, in absolutem Alkohol unlösliche, luftbeständige Masse, die

$$C_{21}H_{25}NO_{13} = (2\,C_9H_8O_6 + C_3H_6O + NH_3)$$

Gerbsäure Aceton.
nach Knop.

zusammengesetzt sein soll (Knop, Centralbl. 1860, 280).

In Eisen(oxyd)lösungen bringt die Gerbsäure einen schwarzen, in Brechweinsteinlösung einen weissen Niederschlag hervor. Sie fällt Stärke, Albumin und Alkaloide, bringt in Leimlösung einen Niederschlag hervor, der, wenn letztere in Ueberschuss bleibt, beim Erwärmen wieder verschwindet, dagegen bei überschüssiger Gerbsäurelösung sich in der Wärme in elastischen Häuten abscheidet. Wird eine thierische Haut in eine Gerbsäurelösung gehängt, so ist die Gerbsäure nach einiger Zeit vollkommen darauf gefällt, während etwa vorhandene Gallussäure sich dann in der Lösung nachweisen lässt.

Die Gerbsäure ist dreibasisch, durch Erhitzen mit überschüssigem Bleioxyd auf 120° treten 3 At. H als Wasser aus (Strecker); sie zerlegt die kohlensauren Salze unter Aufbrausen. Die feuchten Salze oder ihre Lösungen verändern sich rasch an der Luft, vorzüglich wenn die Basis im Ueberschuss ist. — Die Salze der Gerbsäure sind hinsichtlich ihrer Zusammensetzung nur unvollständig untersucht. Die Alkalisalze erhielt Büchner (l. c.) als weisse Niederschläge beim Vermischen weingeistiger Lösungen der Alkalien mit überschüssiger weingeistiger Gerbsäurelösung: Das Kaliumsalz scheint $C_{27}H_{20}K_2O_{17}$ (bei 100° getrocknet) zusammengesetzt zu sein. Das Ammoniumsalz, $C_{27}H_{21}(NH_4)O_{17}$(?), fällt als weisser Niederschlag, wenn kohlensaures Ammonium in kleinen Mengen in eine Gerbsäurelösung getragen wird. — Chlorbarium und Chlorcalcium fällen aus den Lösungen der gerbsauren Alkalien gerbsaures Barium und Calcium als weisse Niederschläge.

Ueberschüssiges Kalkhydrat fällt die Gerbsäure fast vollständig aus ihrer Lösung. — Beim Vermischen concentrirter Lösungen von Eisenvitriol und Gerbsäure entsteht ein gelatinöser, weisser, an der Luft schwarz werdender Niederschlag. Gerbsaures Eisen(oxyd), $C_{27}H_{19}(\overset{\prime\prime\prime}{fe_2})O_{17}$, ist ein schwarzer Niederschlag, den Eisenoxydlösungen auch in stark verdünnter Gerbsäure hervorbringen; der Niederschlag entfärbt sich unter Kohlensäureentwickelung beim Kochen mit einer Gerbsäurelösung, indem das Oxydsalz in Oxydulsalz verwandelt wird. — Der Niederschlag, welchen Gerbsäure in einer Brechweinsteinlösung hervorbringt, ist weiss und gelatinös und scheint $C_{27}H_{19}\overset{\prime\prime\prime}{Sb}O_{17}$ zusammengesetzt. — Gerbsaures Blei. Essigsaures Blei fällt aus überschüssiger Gerbsäurelösung $2(C_{27}H_{19}Pb_3O_{17}) + 3H_2O$; bei 120° entweicht das Krystallwasser, bei 150° tritt Zersetzung ein. Ueberschüssiges essigsaures Blei mit einer heissen verdünnten Gerbsäurelösung vermischt, giebt einen gelben pulverigen Niederschlag, wahrscheinlich $2(C_{27}H_{19}Pb_3O_{17}, 3Pb_2O) + 3H_2O$, der bei 120° das Krystallwasser verliert. Wird in gelinder Wärme eine Gerbsäurelösung mit über-

schüssigem Bleizucker gefällt und der Niederschlag mit kochendem Wasser gewaschen, so hat er die Zusammensetzung $C_{27}H_{19}Pb_3O_{17}, 3PbHO$, bei 120° entweicht das Hydratwasser des Bleioxydhydrats. Diese Bleiniederschläge lassen sich nur langsam auswaschen, absorbiren an der Luft Sauerstoff und färben sich und werden bei 150° zersetzt (Strecker). — Gerbsaures Silber ist ein rothbrauner Niederschlag, der auf tropfenweisen Zusatz von Silberlösung zur Gerbsäurelösung entsteht. Gerbsäure zur Silberlösung gefügt erzeugt einen schwarzen, metallisches Silber enthaltenden Niederschlag.

Ueber die Zusammensetzung und Constitution der Gerbsäure herschen verschiedene Ansichten. Wir nehmen hier die von Strecker (Ann. 81, 248; 90, 328) aufgestellte als die wahrscheinlichste und mit den das meiste Vertrauen einflössenden Untersuchungen am besten übereinstimmende an, nach welcher die Gerbsäure eine dreibasische Säure von der Zusammensetzung $C_{27}H_{22}O_{17}$ ist und sich bei Behandlung mit Säuren in Gallussäure und Zucker zerlegt nach der Gleichung:

$$C_{27}H_{22}O_{17} + 4H_2O = \underset{\text{Gallussäure.}}{3C_7H_6O_5} + \underset{\text{Zucker.}}{C_6H_{12}O_6}.$$

Zur Analyse reinigte Strecker die Gerbsäure durch Schütteln der ätherischen Lösung mit Wasser, Vermischen der untersten syrupdicken Schicht mit Wasser, Erwärmen im Wasserbade, Verdunsten im Vacuum über Schwefelsäure und Trocknen des Rückstandes bei 120° bis 130° im Luftbade. Bei mehrmaliger gleicher Behandlung der Gerbsäure hatte sich ihre Zusammensetzung nicht geändert.

Die Formel $C_{27}H_{22}O_{17}$ verlangt:	Gefunden wurde im Mittel in zehn gut übereinstimmenden Analysen:
C = 52,4	52,3
H = 3,6	3,7
O = 44,0	44,0
100,0	100,0

Eine Lösung der Gerbsäure wurde mit dem fünf- bis sechsfachen Gewicht Bleioxyd im Wasserbade verdampft und der Rückstand bei 120° bis 130° getrocknet; es waren 3 At. H (4,1 und 4,4 Proc., die Rechnung verlangt 4,4 Proc.) von $C_{27}H_{22}O_{17}$ als Wasser ausgetreten, mithin ist die Gerbsäure dreibasisch.

Durch mehrstündiges Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, Sättigen mit kohlensaurem Blei und Fällen des heissen Filtrats mit Bleizucker entsteht eine Lösung, die von Eisenchlorid nicht mehr gefärbt wird und nach der Entfernung des Bleies mit Schwefelwasserstoff beim Verdunsten im Vacuum Zucker hinterlässt. Nach Strecker (Lehrbuch der org. Chem. 1860, 515) besitzt dieser Zucker die Zusammensetzung $C_6H_{12}O_6 + H_2O$, krystallisirt in feinen Nadeln, schmilzt bei raschem Erhitzen auf 100° und verliert das Krystallwasser und giebt bei längerem Erhitzen auf 100° noch mehr Wasser ab. Er verhält sich dem Traubenzucker sehr ähnlich, unterscheidet sich aber wesentlich von diesem dadurch, dass er optisch unwirksam ist. Buignet (Ann. de Chim. et de Phys. 1861, 61, 287) zersetzte die Gerbsäure auf gleiche Weise und erhielt einen Zucker, der nach dem Verhalten gegen Hefe, Fehling'sche Kupferlösung und das polarisirte Licht vollkommen mit dem Traubenzucker übereinstimmte. — Nach der oben gegebenen Zersetzungsgleichung sollen sich aus der Gerbsäure 82 Proc. Gallussäure und 29,1 Proc. Zucker bilden; Buignet erhielt 70 Proc. Gallussäure und Strecker 15 bis 22 Proc. Zucker.

Von den verschiedenen Ansichten, welche über die Constitution der Gerbsäure herschen und die vorzüglich ihr Verhältniss zur Gallussäure im Auge haben, will ich noch einige erwähnen.

Pelouze (Ann. 10, 154) schloss aus seinen Versuchen, dass aus der Gerbsäure durch Aufnahme von Sauerstoff und Abgabe von Kohlensäure die Gallussäure entstehe. Wetherill (Journ. f. prakt. Chem. 42, 247) hält die Gerbsäure für isomerisch mit der bei 100° getrockneten Gallussäure. Mulder (Scheik, Onderzoek. 4de Deel. 639) hält beide Säuren nur im Wassergehalt von einander abweichend und auch Robiquet (Jahresber. 1854, 430) behauptet, die Umwandlung der Gerbsäure in Gallussäure beruhe auf Umlagerung der Atome unter Aufnahme von Wasser, die Gerbsäure sei keineswegs eine sogenannte gepaarte Verbindung des Zuckers, Gummis oder ähnlicher Stoffe. Liebig vermuthete dagegen schon 1843 (Handbuch der Chemie 854), dass Gerbsäure aus Gallussäure und einer Verbindung, die gleiche Aequivalente Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalte, bestehe. — Versuche, zur Widerlegung der Strecker'schen Anschauung, sind namentlich von W. Knop und von Rochleder und Kawalier ausgeführt.

Knop untersuchte die Zersetzung der Gerbsäure mit schwefligsauren Alkalien und gelangte zu dem Schluss, dass sie dabei in Gallussäure und eine nicht krystallisirbare braune Verbindung $C_n H_{2n} O_n$, also eine Verbindung von der procentischen Zusammensetzung des Zuckers zerfalle. — Die ersten Versuche (Centralbl. 1852, 417; 1854, 855) wurden mit schwefligsaurem Ammonium ausgeführt, lieferten aber für den vorliegenden Zweck — die Bildung der Gallussäure aus der Gerbsäure zu erklären — wenig brauchbare Resultate. Etwas günstiger gestalteten sich dieselben bei Anwendung des schwefligsauren Natriums (Centralbl. 1857, 370): 80 Gr. Gerbsäure werden mit 60 Gr. schwefligsaurem Natrium ($S Na_2 O_3 + 10 H_2 O$) bis zum dicken, zähe Blasen werfenden Rückstand eingekocht und noch siedend mit einer siedenden Lösung von 40 Gr. Oxalsäure in Weingeist (80 Proc.) vermischt und einige Zeit gekocht; nach zwölfstündigem Stehen in der Kälte wird die Lösung — Gallussäure, Gallussäureäther und eine syrupförmige Masse enthaltend — von dem körnigen, oxalsauren Natrium abgegossen, dieses noch einige Mal mit Alkohol nachgewaschen, die Lösung im Wasserbade zum Syrup verdunstet, mit $\frac{1}{4}$ ihres Volums Alkohol und dann mit so viel Schwefeläther vermischt, dass etwa 1,5 Liter Flüssigkeit entstehen. Nach 6 bis 8 Stunden hat sich der Syrup am Boden abgelagert, während in der Lösung die Gallussäure enthalten ist, welche beim Verdunsten und sechs- bis achtstündigem Erhitzen im Wasserbade 60 Gr., also 75 Proc. Gallussäure liefert. — Die Angabe Knop's, dass die Gerbsäure bei Behandlung mit schwefligsauren Alkalien bis auf 5 bis 6 Proc. in Gallussäure übergehe, lässt sich aus seinen Versuchen nicht ableiten, wenn auch der syrupförmige Rückstand noch etwas Gallussäure enthalten sollte.

Dieser syrupförmige Rückstand lässt sich am leichtesten nach folgender Methode darstellen: 120 Gr. Gerbsäure werden mit 15 (?) Gr. $S Na_2 O_3 + 10 H_2 O$ eingekocht, bis die Masse in zähen Blasen aufschäumt; nach dem Erkalten entsteht eine feste Masse, die zerrieben, in gelinder Wärme getrocknet und in möglichst wenig kochendem Wasser gelöst wird, wobei ein Gemenge von grünem Fett und ellagsaurem Natrium zurückbleibt. Zur braunen Lösung wird 1 bis 1,5 Liter Alkohol gefügt, wodurch sie milchig wird und sich wieder unter Abscheidung eines rothbraunen Syrups klärt. Die darüberstehende klare Flüssigkeit giebt beim Stehen in Winterkälte Krystalle von schwefligsaurem und gallussaurem Natrium. — Der dunkelrothe Syrup enthält noch schwefligsaures Natrium, löst sich in Oxalsäure mit gelber Farbe und die Lösung bräunt sich beim Abdampfen und setzt carminrothe Ränder ab, färbt sich auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure prachtvoll carmoisin, auf Zusatz von Wasser dann kirschroth, braunroth und zuletzt gelb, löst sich in Wasser in jedem Verhältniss, leicht in gewöhnlichem, schwierig in absolutem Weingeist, nicht in Aether. Die rothe Färbung der Lösung in concentrirter Schwefelsäure bleibt auf Zusatz von Weingeist, beim Vermischen mit kohlensaurem Blei scheiden sich schwefelsaures und schwefligsaures Blei ab und die neutrale Flüssigkeit liefert beim Verdunsten den Farbstoff als braunschwarze, amorphe Masse. — Die Zusammensetzung dieses dunkelrothen Syrups, aus der Analyse einiger Verbindungen oder Gemenge mit Salzen von wechselnder Zusammensetzung abgeleitet, ist $C_n H_{2n} O_n$, die Reactionen des Zuckers zeigt er nicht.

Diese Versuche beweisen allerdings, dass kein Zucker bei Behandlung der Gerbsäure mit schwefligsauren Alkalien auftritt, aber keineswegs, dass die Gerbsäure kein Glucosid wäre: Die Atomgruppe, welche bei Behandlung der Gerbsäure mit Säuren (wobei noch die Elemente des Wassers aufgenommen werden) als Zucker auftritt, erscheint bei Behandlung mit schwefligsauren Alkalien in anderer Form; wir nennen aber gerade Glucoside die Verbindungen, welche mit Säuren behandelt unter Wasseraufnahme in Zucker und einen oder mehrere andere Stoffe zerfallen.

Rochleder und Kawalier untersuchten das Verhalten der Gerbsäure gegen Alkalien. In einer ersten Abhandlung (Journ. f. prakt. Chem. 73, 57) wird angegeben, dass beim Kochen des Gerbstoffs mit Aetzbaryt in einer Wasserstoffatmosphäre Gallussäure und ein dem Gummi ähnlicher, gelblicher, bitterlich und säuerlich schmeckender Körper von der Zusammensetzung $\text{Є}_{12}H_{22}\text{Ө}_{11}$ gebildet werde. In einer zweiten Abhandlung (Journ. f. prakt. Chem. 74, 28. Centralbl. 1858, 579) wird nachgewiesen, dass dieser Körper identisch mit der Glucinsäure ist, die beim Kochen des Traubenzuckers mit Aetzbaryt in einer Wasserstoffatmosphäre mit gleichen Eigenschaften gewonnen wird. — Die Gerbsäure liefert nach diesen Chemikern beim Kochen mit Salzsäure in einer Kohlensäureatmosphäre neben Gallussäure stets Ellagsäure und Zucker; aus einer anscheinend reinen Säure wurden 0,73 Proc. Ellagsäure und 7,07 Proc. Zucker erhalten. Von der Ellagsäure liefernden Verbindung kann die Gerbsäure gereinigt werden: ihre Lösung wird mit wenig Bleizucker vermischt, die vom Niederschlage filtrirte Flüssigkeit mit Wasser versetzt und nach Abfiltriren des wiederum entstandenen Niederschlags mit Bleizucker in drei Portionen ausgefällt. Der mittlere Niederschlag wird mit Schwefelwasserstoff zerlegt, die vom Schwefelwasserstoff befreite Flüssigkeit mit Brechweinstein und etwas kohlensaurem Ammonium versetzt und der mit heissem Wasser gewaschene Niederschlag wieder mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Die Flüssigkeit setzt beim Verdunsten im Vacuum zuerst eine braune Substanz ab und das Filtrat liefert beim Eintrocknen eine farblose Gerbsäure, die mit Salzsäure behandelt keine Ellagsäure mehr giebt.

§. 349. Gallussäure, $\text{Є}_7H_6\text{Ө}_5 + H_2\text{Ө}$. — Sie wurde schon von Scheele aus dem geschimmelten Galläpfelextract gewonnen, später häufig mit der durch Sublimation aus den Galläpfeln oder dem Galläpfelextract dargestellten Pyrogallussäure verwechselt (z. B. Berzelius 1815. Ann. de Chim. 94, 303), welche beiden Säuren zuerst von Braconnot (1818. Ann. de Chim. et de Phys. 9, 181) unterschieden wurden. — Sie findet sich in vielen Pflanzen schon fertig gebildet: in den Galläpfeln in geringer Menge (0,03 Proc.), in den Mangokörnern (7 Proc.), im Divi-Divi (Früchte von Caesalpinia coriaria), im Sumach, in den Blättern von Arctostaphylos uva ursi u. s. w.; häufig kommt sie in Begleitung einer von der Galläpfelgerbsäure verschiedenen Gerbsäure vor. Ueber ihre Bildung aus der Galläpfelgerbsäure vergleiche diese.

Sehr interessant ist die von Lautemann (Ann. 118, 124) beobachtete Umwandlung der Dijodsalicylsäure in Gallussäure beim Erhitzen mit kohlensaurem Kalium:

$$\underset{\text{Dijodsalicylsäure.}}{\text{Є}_7H_4J_2\text{Ө}_3} + 2H_2\text{Ө} = \text{Є}_7H_6\text{Ө}_5 + 2HJ.$$

Es geht daraus hervor, dass die Gallussäure zur Salicylsäure in gleicher Beziehung, wie die Weinsäure zur Bernsteinsäure steht *).

*) Die Weinsäure verwandelt sich beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure in zugeschmolzenen Röhren in Bernsteinsäure (Schmitt, Ann. 114, 110).

Gepulverte und befeuchtete Galläpfel lässt man mehrere Monate an einem 20° bis 25° warmen Orte stehen, entfernt die braune Flüssigkeit durch Abpressen und kocht den Rückstand mit Wasser aus. Die heiss filtrirte Lösung setzt beim Erkalten Krystalle von Gallussäure ab, die durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt werden. — Statt die Umsetzung durch das in den Galläpfeln vorkommende Ferment zu bewirken, kann die Gerbsäure in kürzerer Zeit durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt werden; die beim Erkalten herauskrystallisirende Gallussäure wird wie angegeben gereinigt, oder aus der wässrigen Lösung mit Bleizucker gefällt und der Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zerlegt. — Wässriger, zur Syrupsdicke eingedampfter Galläpfelauszug wird in kochende Natronlauge von 1,4 spec. Gew. eingetragen, so lange noch schäumende Reaction stattfindet, nach dem Erkalten mit Salzsäure übersättigt, der Krystallbrei mit kaltem Wasser ausgewaschen, in Weingeist gelöst und die beim Verdunsten der weingeistigen Lösung anschiessende, nur wenig gefärbte Gallussäure aus heissem Wasser umkrystallisirt (Büchner, Ann. 53, 182). — Soll die Gallussäure aus einer Pflanze dargestellt werden, die zugleich Gerbsäure enthält, so wird letztere aus dem wässrigen Auszug mit Leimlösung gefällt und das zur Trockne gebrachte Filtrat mit heissem Weingeist ausgezogen, der beim Verdunsten die Gallussäure absetzt.

Die Gallussäure krystallisirt in langen seideglänzenden Nadeln, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten, oder in cholesterinartigen flimmernden Blättchen, die wasserfrei sind und sich erst bei mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser in wasserhaltige Nadeln verwandeln. — Man erhält diese Krystalle beim Eindampfen der Gerbsäure mit schwefligsaurem Natrium, Auskochen des Rückstandes mit Weingeist, Zusatz von Oxalsäure und Verdunsten der alkoholischen Lösung (siehe oben S. 642. Knop, Centralbl. 1857, 372). — Sie ist ohne Geruch, schmeckt schwach sauer und adstringirend, löst sich in 100 Th. kaltem und 3 Th. kochendem Wasser, sehr leicht in Weingeist, schwieriger in Aether. Sie verliert bei 100° das Krystallwasser, zerlegt sich bei 210° bis 215° in Kohlensäure und Pyrogallussäure:

$$C_7H_6O_5 = CO_2 + \underset{\text{Pyrogallussäure.}}{C_6H_6O_3};$$

und bei raschem Erhitzen auf 240° bis 250° in Wasser, Kohlensäure und nicht flüchtige Gallhuminsäure, ohne dass zugleich Pyrogallussäure gebildet wird (Pelouze, Ann. 10, 154). Nach Robiquet (Journ. f. prakt. Chem. 11, 489) treten bei mehrstündigem Erhitzen der Gallussäure auf 210° nur Spuren von Pyrogallussäure und Kohlensäure auf und der Rückstand ist eine grüne Masse, die aus der Lösung in heissem Wasser eine schöne Krystallisation von Gallussäure liefert. Bei 225° bis 230° geräth die Gallussäure in's Kochen und es bleibt ein in wenig kaltem Wasser löslicher schwarzer Rückstand, dessen Lösung adstringirend schmeckt und die Leimlösung, aber nicht die Alkaloide fällt. — Die Gallussäurelösung hält sich bei Abschluss der Luft unverändert, scheidet aber bei Luftzutritt unter Kohlensäureentwickelung einen schwarzen Körper ab. Sie fällt nicht die Lösungen der Alkaloide und des Leims, den letzteren jedoch nach dem Vermischen mit Gummi. In Eisen(oxyd)lösungen bringt sie einen blauen Niederschlag hervor, der sich in der Kälte langsam löst, wobei die Farbe verschwindet; beim Kochen mit Wasser tritt dieselbe Zersetzung sogleich unter Kohlensäureentwickelung ein, das Eisenoxyd wird dabei zu Oxydul reducirt und die

Gallussäure scheint in Gallhuminsäure verwandelt zu sein. Brechweinsteinlösung fällt sie weiss; aus Gold- und Silberlösung scheidet sie die regulinischen Metalle ab.

Die Lösungen der Gallussäure in Alkalien färben sich an der Luft unter Sauerstoffabsorption rasch dunkler und beim Kochen mit concentrirter Kalilauge wird sie in eine schwarze Masse (Tannomelansäure) verwandelt. — Beim Erhitzen mit concentrirter Chlorcalciumlösung auf 120° entwickelt sich Kohlensäure und ein gelbes, sauer reagirendes Krystallpulver wird abgesetzt, das auf Papier nach einiger Zeit schwarze Flecken hervorbringt (Robiquet, Ann. 19, 209). — Die mit zweifach kohlensaurem Calcium vermischte Gallussäurelösung färbt sich an der Luft blau und setzt einen grünblauen Niederschlag ab; kocht man die Lösung, ohne sie vorher der Luft ausgesetzt zu haben, so fällt kohlensaures Calcium und die farblose Flüssigkeit bläut sich beim Erkalten, welche Farbe auf Zusatz von Säuren roth, auf Zusatz von Kalk dann wieder blau wird; Alkohol fällt aus der blauen Lösung blaue Flocken.

Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure verwandelt sich die Gallussäure in Rufigallussäure:

$$C_7H_6O_5 = \underset{\text{Rufigallussäure.}}{C_7H_4O_4} + H_2O.$$

Von Salpetersäure wird sie in Oxalsäure übergeführt. Chlor färbt die wässrige Lösung gelb oder braun und zerstört die Säure dann vollständig.

Die Gallussäure ist dreibasisch. Die trocknen Salze und ihre sauren Lösungen verändern sich nicht an der Luft, bei Ueberschuss an Alkalien tritt Sauerstoffabsorption und schwarze Färbung ein. Die Salze sind vorzüglich von Büchner (Ann. 53, 175 und 349) untersucht. — Gallussaures Ammonium, $C_7H_5(NH_4)O_5 + H_2O$. Es scheidet sich beim Einleiten von trocknem Ammoniakgas in eine Lösung der Gallussäure in absolutem Alkohol ab und krystallisirt aus heissem Wasser in feinen, schwach bräunlich gefärbten Nadeln. Dasselbe Salz scheint sich beim Vermischen einer heissen Gallussäurelösung mit Ammoniak und schwefligsaurem Ammonium beim Erkalten abzusetzen. — Gallussaures Kalium, $2C_7H_5KO_5, C_7H_6O_5 + H_2O$. Weingeistige Kalilösung wird in eine alkoholische Gallussäurelösung getropft, bis die an der Oberfläche erscheinenden grünen Streifen beim Umschütteln nicht mehr verschwinden, und der flockige Niederschlag aus der Lösung in wenig Wasser mit absolutem Alkohol gefällt. Das Salz besteht aus kleinen braunen Nadeln. — Das Natriumsalz, $C_7H_5NaO_5 + 3H_2O$, wird auf gleiche Weise erhalten und krystallisirt in Nadeln. — Das Bariumsalz, $2(C_7H_5BaO_5) + 3H_2O$, Strontiumsalz, $C_7H_5SrO_5 + 2H_2O$, und Calciumsalz, $2(C_7H_5CaO_5) + 3H_2O$, krystallisiren in Nadeln oder Krusten und werden durch Kochen der kohlensauren alkalischen Erden mit Gallussäurelösung erhalten. — Gallussaures Blei, $2(C_7H_4Pb_2O_5) + H_2O$, wird als weisser, krystallinisch werdender Niederschlag von Bleizucker aus einer heissen, im Ueberschuss gehaltenen Gerbsäurelösung gefällt. Tropft man umgekehrt verdünnte Gallussäurelösung in überschüssige heisse Bleizuckerlösung, so bildet sich ein gelber, krystallinisch werdender Niederschlag, $2(C_7H_3Pb_3O_5), Pb_2O$.

Verbindungen der Gallussäure, in welchen Wasserstoff durch Säureradicale substituirt ist, bilden sich beim Erwärmen der Gallussäure mit Säurechlorüren (Nachbaur, Centralbl. 1857, 740).

Man erwärmt beide Substanzen in einem Kolben, der an der Spitze eines Kühlapparats befestigt ist, im Wasserbade, entfernt nach beendigter Salzsäureentwickelung durch gelindes Erwärmen das überschüssige Chlorür und krystallisirt das Product aus Wasser oder Weingeist um.

Tetracetylgallussäure, $2[C_7H_2(C_2H_3O)_4O_5] + H_2O$. — Aus heissem Wasser krystallisirt es beim Erkalten in glänzenden, farblosen, zerreiblichen Nadeln, die sich leicht in Alkohol und Aether, schwierig in heissem, kaum in kaltem Wasser lösen, an der Luft verwittern, bei etwa 170° schmelzen und Essigsäure liefern und bei trockner Destillation keine substituirte Pyrogallussäure geben. Die wässrige Lösung reagirt sauer, giebt mit Eisenchlorid einen lederfarbenen, nach Zusatz von Ammoniak schwarzen Niederschlag, wird von Bleizucker weiss gefällt und färbt sich nach dem Vermischen mit Alkalien an der Luft roth. Beim Versuch die Salze mit starken Basen darzustellen tritt Zersetzung in Essigsäure und Gallussäure ein. — Mit Harnstoff bildet die Tetracetylgallussäure eine Verbindung, $C_{15}H_{14}O_9, CH_4N_2O$, die in nadelförmigen, farblosen Krystallen anschiesst (vergl. S. 357). — Triacetylgallussäure, $C_7H_3(C_2H_3O)_3O_5$, entsteht aus überschüssiger Gallussäure und Acetylchlorür und schiesst in körnigen Krystallen an, die sich der vorigen Verbindung ähnlich verhalten. Bleizucker bringt in der wässrigen Lösung einen Niederschlag hervor, der wahrscheinlich $C_{13}H_{12}O_8, Pb_2O$ zusammengesetzt ist. Die Harnstoffverbindung ist sehr leicht löslich. — Dibutyrylgallussäure, $C_7H_4(C_4H_7O)_2O_5$, krystallisirt aus starkem Alkohol in drusig vereinigten Prismen, aus verdünnterem in feinen Nadeln, löst sich wenig in Wasser, leicht in starkem Alkohol, schmilzt im Wasserbade und giebt mit Eisenchlorid eine intensiv grüne Färbung. — Dibenzoylgallussäure, $C_7H_4(C_7H_5O)_2O_5$ (?), ist unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und wird durch Wasser aus der alkoholischen Lösung milchig abgeschieden. Beim freiwilligen Verdunsten der alkoholischen Lösung entstehen krümliche Abscheidungen, die sich schon beim Trocknen bei 50° unter Auswitterung von Benzoesäure zersetzen.

Gallussäureamid (Tannigenamsäure), $2(C_7H_7NO_4) + 3H_2O$

$$\left(\begin{array}{l} \left.\begin{array}{r} H \\ H \\ C_7\overset{'''}{H_3}O_2 \end{array}\right\} N \\ \left.\begin{array}{r} H_2 \end{array}\right\} O_2 \end{array}\right)$$

(A. und W. Knop, Ann. 84, 283).

3 Unzen Gerbsäure in siedender Lösung werden mit einer Mischung von 4 Unzen starkem Ammoniak und dem aus 3 Drachmen kohlensaurem Ammonium bereiteten sauren schwefligsauren Salze so lange versetzt, bis der Ammoniakgeruch deutlich hervortritt, worauf bei starkem Feuer bis zum Dickwerden der Flüssigkeit eingedampft wird. Ist die Flüssigkeit auf etwa 40° abgekühlt, so leitet man in sie schweflige Säure und lässt einen Tag stehen. Das Gallussäureamid scheidet sich oft schon während des Einleitens der schwefligen Säure aus. — Grosse, blättrige Krystalle, die bei 80° bis 90° das Krystallwasser verlieren, in Wasser und Salzsäure in der Kälte wenig, in der Wärme leichter löslich sind. Sie zersetzen sich bei anhaltendem Kochen mit Salzsäure in Gallussäure und Ammoniak, werden auch von Kalilauge rasch zersetzt und erhitzen sich mit concentrirter Schwefelsäure stark,

worauf Wasser aus der erstarrten Masse ein weisses Pulver abscheidet. Beim Kochen mit saurer Platinchloridlösung wird aller Stickstoff als Platinsalmiak gefällt. Essigsaures Blei bringt in der Lösung einen Niederschlag hervor, der Essigsäure enthält.

§. 350. Pyrogallussäure, $C_6H_6O_3$. — Sie wurde schon von Scheele beim Erhitzen der Gallussäure bemerkt, aber für identisch mit letzterer gehalten und erst von L. Gmelin und Braconnot die Verschiedenheit beider Säuren nachgewiesen. Sie bildet sich beim Erhitzen der Gallussäure und Galläpfelgerbsäure und der eisenbläuenden Gerbstoffe überhaupt (§. 347). Pelouze (Ann. 10, 145) bemerkte zuerst das Zerfallen der Gallussäure in Kohlensäure und Pyrogallussäure bei 210° bis 220°. — Die mit Gallussäure halb gefüllte Retorte wird in ein Oelbad eingetaucht und die Temperatur mit eingesenktem Thermometer regulirt; bei 240° bis 250° bildet sich keine Pyrogallussäure. — Scharf getrocknete Gallussäure wird mit dem doppelten Gewicht gröblich gepulvertem Bimstein gemengt, damit eine tubulirte Retorte nicht über $\frac{1}{4}$ gefüllt, diese bis zum Tubulus in ein Sandbad getaucht und durch denselben ein Rohr, welches Kohlensäure zuleitet, bis auf $\frac{1}{4}$ Zoll von der Mischung geführt; der weite, nur etwa 8 Zoll lange Hals der Retorte wird in eine leicht zu entfernende Vorlage gesteckt und dann so stark gefeuert, dass sich im oberen Theil der Retorte keine Tropfen von geschmolzener Pyrogallussäure ansetzen. Man gewinnt 31 bis 32 Proc. Pyrogallussäure aus der Gallussäure (Liebig, Ann. 101, 47). — Der stark getrocknete wässrige Extract der Galläpfel wird in einem Mohr'schen Sublimationsapparat (siehe Benzoesäure) 10 bis 12 Stunden auf circa 184° erhitzt; man gewinnt etwa 10 Proc. sublimirte Säure aus dem Extract (Stenhouse Ann. 45, 1).

Die sublimirte Pyrogallussäure bildet blendend weisse lange Blättchen oder Nadeln, löst sich in $2\frac{1}{2}$ Th. Wasser von 13°, etwas weniger leicht in Alkohol und Aether, schmilzt gegen 115°, siedet bei 210° und schwärzt sich bei 250°, dabei in Wasser und Gallhuminsäure zerfallend:

$$C_6H_6O_3 = \underset{\text{Gallhumin-säure.}}{C_6H_4O_2} + H_2O.$$

Sie schmeckt sehr bitter. An der Luft hält sich die trockne Säure unverändert, die wässrige Lösung färbt sich schwarz und zersetzt sich rasch beim Kochen. Eine alkalische Lösung der Pyrogallussäure absorbirt so rasch Sauerstoff, dass sie zur Sauerstoffbestimmung der Luft dienen kann (Liebig, Ann. 77, 107), sie färbt sich dabei schwarz und lässt beim Verdunsten einen schwarzen Rückstand, der kohlensaures und essigsaures Salz enthält. Beim Kochen mit concentrirter Kalilauge bilden sich Kohlensäure, Oxalsäure und Essigsäure. Kalkmilch zur Pyrogallussäurelösung getropft erzeugt eine purpurrothe, bald dunkelbraun werdende Färbung; Aetzbaryt färbt sie braun und schwarz; mit Eisenvitriol entsteht eine indigblaue, mit Eisenchlorid eine lebhaft rothe Färbung. Aus den Lösungen der edlen Metalle scheidet sie diese regulinisch ab, die Fehling'sche Kupferlösung reducirt sie.

Mit rauchender Schwefelsäure bildet sie eine Sulfosäure. Concentrirte Schwefelsäure scheint sie unzersetzt zu lösen, von verdünnter wird sie erst geröthet, dann geschwärzt. Jod ist ohne Einwirkung.

Trocknes Chlor färbt die Krystalle erst roth, dann schwarz, färbt die Lösung ebenfalls roth und beim Verdunsten entweicht Salzsäure und es bleibt eine röthliche, gummiartige Masse. — Brom verwandelt die trockne Säure in Tribrompyrogallussäure, $C_6H_3Br_3O_3$ (Rösing, Centralbl. 1857, 462); dieselbe krystallisirt aus Alkohol in schönen hellbraunen Krystallen, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten; sie löst sich nicht in kaltem, unter theilweiser Zersetzung in heissem Wasser, scheint durch Salzsäure und Schwefelsäure nicht zersetzt zu werden, färbt sich mit den Eisen(oxydul)salzen intensiv blau, wird von trocknem Ammoniak nicht verändert, liefert aber mit Ammoniakflüssigkeit eine stickstoffhaltige Verbindung.

Die Pyrogallussäure bildet beim Erhitzen mit Stearinsäure auf 200° eine krystallisirbare Verbindung. (Rösing.)

Die Pyrogallussäure röthet nicht Lackmus; ihre Lösung reagirt nach Zusatz eines Tropfens Ammoniak oder Kali alkalisch und sie bildet mit diesen Basen keine Salze (Stenhouse. Nach Berzelius [Ann. de Chim. 1815, 94, 303] zersetzt sie die kohlensauren Alkalien, aber nicht die kohlensauren alkalischen Erden und ihre Salze können durch Verdunsten der Lösung im Vacuum farblos erhalten werden; auch Pelouze will das Kaliumsalz in weissen Tafeln erhalten haben).

In überschüssigem Bleizucker bringt die Pyrogallussäurelösung einen weissen flockigen Niederschlag hervor, $2(C_6H_5PbO_3), PbHO$ (?). Kochende Brechweinsteinlösung fällt aus einer concentrirten Pyrogallussäurelösung einen weissen, aus perlmutterglänzenden Blättchen bestehenden Niederschlag, $C_6H_5(SbO)O_3$. — Die Lösung der Pyrogallussäure in Ammoniak lässt nach längerem Stehen an der Luft beim Verdunsten im Wasserbade eine braune Masse, Pyrogallein, $C_{18}H_{20}N_6O_{10}$(?), die mit vielen Metallsalzen Niederschläge giebt (Rösing, Jahresber. 1858, 258).

Die Pyrogallussäure löst sich in der Kälte in Acetylchlorür und der beim Verdunsten der Lösung bleibende Rückstand setzt beim Vermischen seiner heissen weingeistigen Lösung mit Wasser kleine Krystalle ab, die aus Pyrogallussäure bestehen, in welcher ein oder mehrere Atome H durch Acetyl ersetzt sind (diese Verbindungen besitzen alle gleiche procentische Zusammensetzung). Die weingeistige Lösung ist neutral, giebt mit Eisensalzen keine Reaction, verhält sich gegen Alkalien wie die Pyrogallussäure, schmilzt und sublimirt in höherer Temperatur. — Benzoylchlorür bildet mit Pyrogallussäure ein harziges, nicht krystallisirbares Product (Nachbaur, Ann. 107, 243).

§. 351. Gallhuminsäure, Metagallussäure, $C_6H_4O_2$ (Pelouze, Ann. 10, 167). — Sie bleibt beim Erhitzen der Pyrogallussäure, Gallussäure oder Gerbsäure auf 250° als schwarze, sehr glänzende, geschmacklose und in Wasser unlösliche Masse zurück, löst sich in den Alkalien und kohlensauren Alkalien mit Leichtigkeit und wird von Säuren aus diesen Lösungen wieder unverändert gefällt. — Die Kaliumverbindung giebt mit den Salzen der alkalischen Erden und Metalle schwarze Niederschläge; das Silbersalz ist $C_6H_3AgO_2$ zusammengesetzt.

— Nach Mahla (Jahresber. 1859, 295) entwickelt sich beim Sieden einer concentrirten Mischung von Gallussäure und Eisenoxydsalzen Kohlensäure, Ammoniak oder kohlensaures Natrium fällen Eisenoxyduloxyd und das dunkelbraune Filtrat lässt beim Neutralisiren mit Salzsäure oder Essigsäure einen schwarzen Niederschlag fallen. Dieser Niederschlag soll Gallhuminsäure sein. Sie löst sich leicht in überschüssiger Säure und die Lösung erzeugt in den alkalischen Erden und Metallsalzen schwarze Niederschläge und reducirt die Silberlösung. Die Gallhuminsäure soll auch beim Erhitzen einer Gallussäurelösung mit Quecksilberoxyd, Kupfervitriol und neutralem chromsaurem Kalium entstehen.

Tannoxylsäure und Tannomelansäure sind von Büchner (Ann. 53, 369) die aus Gallussäure und Gerbsäure bei Gegenwart der Alkalien an der Luft entstehenden Producte genannt. Nach Gerhardt (Traité 3, 874) besitzen sie vielleicht die folgenden Formeln, die einen Zusammenhang zwischen ihnen und der Gallussäure und Pyrogallussäure erkennen lassen:

$C_7H_6O_6$	— $C_7H_6O_5$;	$C_6H_4O_3$	— $C_6H_6O_3$.
Tannoxylsäure.	Gallussäure.	Tannomelansäure.	Pyrogallussäure.

Tannoxylsäure bildet sich, wenn die in der Kälte mit Gallussäure gesättigte Kalilauge mehrere Tage an der Luft stehen bleibt; Bleizucker fällt eine rothe Verbindung, welche nach dem Waschen mit heisser verdünnter Essigsäure $4(C_7H_4Pb_2O_6), 3PbHO$ zusammengesetzt zu sein scheint und bei der Digestion mit Weingeist und Schwefelsäure eine rothbraune, keine Krystalle absetzende Lösung liefert.

Tannomelansäure. — Gerbsäure wird mit überschüssiger Kalilauge bei Luftzutritt gekocht, die Flüssigkeit mit Essigsäure übersättigt, im Wasserbade zur Trockne gebracht, dem Rückstand mit Alkohol das essigsaure Kalium entzogen, derselbe dann in Wasser gelöst, mit Essigsäure vermischt und mit überschüssigem Bleizucker eine braune Verbindung, vielleicht $3(C_6H_3PbO_3), 2PbHO$, gefällt.

Rufigallussäure, $C_7H_4O_4 + H_2O$ (Robiquet, Ann. 19, 204. Wagner, Centralbl. 1861, 47). — 1 Th. Gallussäure wird mit 4 Th. concentrirter Schwefelsäure langsam auf 140° erhitzt, die roth gewordene Flüssigkeit nach dem Erkalten in Wasser gegossen, wobei ein rothbrauner theils flockiger, theils körnig krystallinischer Niederschlag entsteht. — Die durch Schlemmen gesonderten Körner bestehen aus kleinen glänzenden Krystallen, die bei 120° das Krystallwasser verlieren, stärker erhitzt in schön zinnoberrothen prismatischen Krystallen sublimiren, sich nicht in kaltem, wenig in siedendem Wasser, schwer in siedendem Alkohol und Aether, nicht in Chloroform und Terpentinöl und mit brauner Farbe in Aceton lösen. Alkalien lösen sie bei Luftabschluss mit rother Farbe, bei Luftzutritt setzen sich humusartige Substanzen ab; Barytwasser verwandelt sie ohne sie zu lösen in eine indigblaue Masse. Beim Eintragen in schmelzendes Kalihydrat bildet sich ein prachtvoll grüner Körper, der an manchen Stellen indigblau ist und bei Behandlung mit Wasser violett wird und sich zersetzt. — Mit Alaun und Eisensalzen gebeizte Zeuge färbt die Rufigallussäure roth oder violett.

§. 352. Ellagsäure, Bezoarsäure, $C_{14}H_6O_8 + 2H_2O$. — Sie wurde 1815 von Chevreul (Ann. de Chim. et de Phys. 9, 329) entdeckt. Sie bildet sich beim Stehen eines Galläpfelauszugs an der Luft

oder beim Kochen desselben mit Salzsäure (Rochleder und Kawalier) und findet sich in einigen Arten der orientalischen Bezoare (Wöhler und Merklein, Ann. 55, 129). — Der Niederschlag, welcher sich beim Stehen des Galläpfelauszugs an der Luft bildet, wird mit kochendem Wasser von Gallussäure befreit, in Kalilauge gelöst und wieder mit Salzsäure gefällt. — Die aus Ellagsäure bestehenden Bezoare sind dunkel olivengrün, von der Grösse einer Bohne bis eines kleinen Hühnereies, besitzen eine glatte Oberfläche, bestehen aus concentrisch gelagerten Schichten und enthalten in der Mitte eine fremde Substanz als Ansatzkern; sie riechen schwach moschusartig, verkohlen beim Erhitzen auf dem Platinblech ohne vorher zu schmelzen und bekleiden sich dabei mit gelben Krystallen. (Die aus Lithofellinsäure bestehenden Bezoare schmelzen beim Erhitzen.) Die zerriebenen Bezoare werden in einem verschliessbaren Glase mit mässig concentrirter Kalilauge geschüttelt und aus der klar abgegossenen Flüssigkeit mit Kohlensäure ellagsaures Kalium gefällt, das nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser mit Salzsäure zerlegt wird.

Die Ellagsäure ist ein blassgelbes, leichtes Pulver, aus mikroskopischen Prismen bestehend, besitzt keinen Geschmack, bei 18° das spec. Gew. 1,667, löst sich nicht in Aether, kaum in Wasser und wenig in Alkohol; sie verliert bei 120° die Hälfte des Krystallwassers und nimmt es dann aus der Luft wieder auf, was aber bei der durch Erhitzen auf 200° vollständig entwässerten Säure nicht der Fall ist; in höherer Temperatur verkohlt sie ohne zu schmelzen und setzt dabei feine schwefelgelbe Krystallnadeln an der Oberfläche ab; dieses Sublimat tritt in grösserer Menge beim Erhitzen im Kohlensäurestrome auf. — Concentrirte Schwefelsäure löst die Ellagsäure in der Wärme mit gelber Farbe, zersetzt sie selbst bei 140° nicht und Wasser fällt sie wieder unverändert aus der Lösung. — Beim Uebergiessen mit Eisenchlorid färbt sie sich grünlich und löst sich beim Erwärmen zu einer schwarzblauen Flüssigkeit, die mit schwefliger Säure gelatinirt, bald aber unter Entfärbung wieder flüssig wird und Ellagsäure abscheidet. — Salpetrige Säure färbt sie roth.

Die Ellagsäure ist eine zweibasische Säure; ihre Salze sind besonders untersucht von Wöhler und Merklein (l. c.) und Göbel (Ann. 83, 280) und lassen sich schwierig von constanter Zusammensetzung erhalten, da sie meistens schon von Wasser zersetzt werden. — Das Ammoniumsalz fällt als hell olivengrüner Niederschlag auf Zusatz von Salmiak zum Kaliumsalz. Die Säure wird von kaustischem Ammoniak nur wenig gelöst. Das Kaliumsalz, $C_{14}H_4K_2O_8$, wird durch Kohlensäure aus der gelben Lösung der Ellagsäure in Kalilauge mit grünlichgelber oder blassgelber Farbe gefällt und bildet nach dem Trocknen eine leichte verfilzte Masse, die unter dem Mikroskop lange Prismen erkennen lässt; es enthält Krystallwasser, das sehr leicht entweicht. Aus der Lösung in heissem Wasser krystallisirt es langsam in weissgrünen Warzen und Rinden; bei wiederholtem Umkrystallisiren aus Wasser wird es durch Kohlensäure und Sauerstoff zersetzt, so dass ein immer schwerer lösliches und an Kalium ärmeres Salz entsteht. Beim Uebergiessen der Ellagsäure mit einer alkoholischen Kalilösung entsteht ein anderes Salz ($C_{14}H_4K_2O_8, KHO$?), welches gelbe, mikroskopische Prismen bildet, sich nicht in Weingeist, leicht in Wasser löst, an der Luft sich rasch verändert, schwarzgrün wird, und in das vorige Salz und kohlensaures Kalium zerfällt. — Das Natriumsalz, $C_{14}H_4Na_2O_8$, wird wie das Kaliumsalz erhalten. — Das Bariumsalz, $C_{14}H_4Ba_2O_8, BaHO$ (?), ist citronengelb, unlöslich in heissem Wasser und bildet sich beim Uebergiessen der Ellagsäure mit Barytwasser. — Das Bleisalz ist ein gelber amorpher Niederschlag.

Glaukomelansäure ist von Wöhler und Merklein die Verbindung genannt, die sich beim Stehen einer kalischen Ellagsäurelösung an der Luft bildet.

Sie färbt sich dabei roth und allmälig wieder heller, indem sich an der Oberfläche feine schwarze Krystalle vom Kaliumsalz der Glaukomelansäure bilden. Es ist unlöslich in Alkohol, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich, aber unter Zersetzung, in heissem Wasser, aus welcher Lösung wieder ellagsaures Kalium anschiesst; mit Salzsäure zersetzt giebt es wieder Ellagsäure. Das glaukomelansaure Kalium wird sogleich in nicht krystallinischem, leichter veränderlichem Zustande erhalten, wenn das ellagsaure Salz mit unterchlorigsaurem Kalium übergossen wird.

§. 353. Brenzcatechin (Pyrocatechin, Brenzmorinsäure, Oxyphensäure), $C_6H_6O_2$ (isomer mit dem Hydrochinon). — Es wurde 1839 von Reinsch bei trockner Destillation der Catechusäure erhalten, auf gleiche Weise von Wackenroder (Ann. 37, 309) und Zwenger (Ann. 37, 327) und von Letzterem (Ann. 115, 108) auch bei der Destillation des chinasauren Bariums, bei trockner Destillation der Moringerbsäure, des Ammoniakgummis und Peucedanins von Wagner (Ann. 76, 347; 80, 315; 84, 285), bei trockner Destillation des Kinos von Eissfeldt (Ann. 92, 101), der Protocatechusäure von Strecker (Kurzes Lehrbuch 1860, 520) und wurde im rohen Holzessig nachgewiesen von Büchner (Ann. 96, 186). (Vergl. auch §. 347.) — Catechu oder Catechusäure wird in einer geräumigen Retorte rasch über den Schmelzpunkt erhitzt, das Destillat bei 30° verdunstet und das dabei sich abscheidende harzige Product durch Filtration entfernt; die beim Erkalten sich bildende Krystallmasse wird zwischen Papier gepresst und dann so oft sublimirt, als sie sich noch an der Luft färbt.

Das Brenzcatechin krystallisirt in weissen, der Benzoesäure ähnlichen Blättern oder in kleinen glänzenden Säulen, schmilzt bei 111° bis 112°, verdampft schon in niedrigerer Temperatur, siedet bei 240° bis 245° und liefert ein bald krystallisirendes öliges Destillat; es schmeckt bitter und die Dämpfe reizen zum Husten. In Wasser, Alkohol und Aether ist es leicht löslich. Es färbt nicht einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn. — Das Brenzcatechin reagirt neutral; es absorbirt Ammoniakgas, verliert es aber wieder bei 100° oder im Vacuum, giebt mit Alkalien Lösungen, die sich an der Luft grün, braun und zuletzt schwarz färben, reducirt leicht Silberlösung, Chlorgold und mit Kali vermischtes schwefelsaures Kupfer, giebt mit Bleizucker einen weissen Niederschlag, $C_6H_4Pb_2O_2$, färbt nicht die Salze des Eisenoxyduls, aber die des Eisenoxyds dunkelgrün und Alkalien verwandeln diese Farbe in Violettroth. — Von chlorsaurem Kalium und Salzsäure wird es rasch in Chloranil verwandelt; mit wässrigem Chlorkalk und saurem chromsaurem Kalium bildet es eine schwarze Flüssigkeit und gleich gefärbten Niederschlag und von Salpetersäure wird es in Oxalsäure und eine Nitrosäure (Styphninsäure?) verwandelt.

Mit Chloracetyl bildet das Brenzcatechin eine aus Alkohol in Nadeln krystallisirende, in Wasser unlösliche, leicht schmelzbare Substanz, $C_6H_4(C_2H_3O)_2O_2$, die mit Eisenchlorid keine Färbung giebt. — Chlorbenzoyl erzeugt ein harziges, nach einigen Tagen krystallinisch werdendes Product, $C_6H_4(C_7H_5O)_2O_2$, welches aus Alkohol in rhombischen Krystallen anschiesst, in Alkalien löslich, in Wasser unlöslich ist und von Eisenchlorid grün gefärbt wird (Nachbaur, Ann. 107, 247).

§. 354. Die Styphninsäure oder Oxypikrinsäure,

$$C_6H_3(NO_2)_3O_2,$$

ist wahrscheinlich Trinitrobrenzcatechin, obgleich sie noch nicht direct aus dem Brenzcatechin dargestellt ist. Sie wurde schon 1808 von Chevreul im unreinen Zustande beim Erhitzen des Fernambukextractes mit Salpetersäure, von Erdmann 1846 (Journ. f. prakt. Chem. 37, 409; 38, 355) bei gleicher Behandlung des Euxanthons, von Böttger und Will (Ann. 58, 273) aus verschiedenen Harzen und Extracten — Ammoniakharz, Stinkasand, Galbanum, Sagapenum, Gelbholz- und Sandelholzextract —, von Bothe (Journ. f. prakt. Chem. 46, 376) aus Peucedanin und von Wagner (Ann. 76, 349) aus Moringerbsäure erhalten. — Man erwärmt 1 Th. Asa foetida in wallnussgrossen Stücken in einer Porzellanschale mit 4 bis 6 Th. Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. auf 70° bis 75°, erhitzt nach Fallen des Schaums etwa 5 bis 6 Stunden unter Zusatz neuer Mengen Säuren zum Kochen, bis die zum Syrup verdunstete Flüssigkeit auf Zusatz von Wasser keinen harzigen, sondern einen sandigen Niederschlag giebt, löst nach Verdunsten der Salpetersäure in heissem Wasser, fügt kohlensaures Kalium hinzu, so lange noch Aufbrausen erfolgt, und bringt das Filtrat zur Krystallisation. Das durch Umkrystallisiren gereinigte Kaliumsalz zerlegt man mit Salpetersäure und reinigt die abgeschiedene Säure durch Umkrystallisiren aus heissem absolutem Alkohol. Die Ausbeute beträgt etwa 3 Proc. vom Harze. — Aus Fernambukextract erhält man etwa 18,5 Proc. Styphninsäure. (Böttger und Will.)

Die Styphninsäure bildet blassgelbe Säulen oder Nadeln, die herbe nicht bitter schmecken, bei vorsichtigem Erhitzen schmelzen, beim Erkalten strahlig krystallinisch erstarren, zum Theil unzersetzt sublimiren, bei raschem Erhitzen verpuffen und sich mit Wasserdämpfen verflüchtigen. Die Säure löst sich leicht in Weingeist und Aether, in 104 Th. Wasser von 25° und in 88 Th. Wasser von 62°; sie löst sich auch in starker Salpetersäure oder Salzsäure ohne Zersetzung, wird aber von einer Mischung beider in Oxalsäure verwandelt; von kochender Schwefelsäure wird sie zersetzt. Von Eisenvitriol wird sie grün gefärbt. Schwefelammonium wirkt auf die weingeistige Lösung reducirend und ihre Lösung entwickelt auf Zusatz von Zink oder Eisen weniger als die berechnete Menge Wasserstoff. Mit Chlorkalk und Wasser entsteht Chlorpikrin.

Die Styphninsäure ist zweibasisch, reagirt stark sauer und bildet gelbe Salze, die in höherer Temperatur explodiren; einige Metallsalze werden in wässriger Lösung durch Thierkohle in freie Säure und Metalloxyd zerlegt.

Styphninsaures Ammonium. Neutrales, $C_6H(NH_4)_2(NO_2)_3O_2$. Grosse pomeranzengelbe Nadeln. Saures, $C_6H_2(NH_4)(NO_2)_3O_2$. Hellgelbe glatte Nadeln. — Styphninsaures Kalium. Neutrales, $C_6HK_2(NO_2)_3O_2$. Zu Warzen vereinigte gelbe Nadeln, in 58 Th. Wasser von 23°, weniger in einer Lösung von kohlensaurem Kalium oder Kalihydrat auflöslich. Saures, $C_6H_2K(NO_2)_3O_2 + H_2O$. Feine Nadeln oder grössere Krystalle. — Styphninsaures Barium. Neutrales, $C_6HBa_2(NO_2)_3O_2 + H_2O$. Schwer lösliche Nadeln. — Styphninsaures Silber. Neutrales, $C_6Ag_2H(NO_2)_3O_2$. Lange glatte Nadeln oder grosse Blätter, die sich schwer in Wasser lösen und deren wässrige Lösung beim Kochen Silber abscheidet.

§. 355. Umbelliferon, $C_6H_4O_2$ (?) (Zwenger, Ann. 115, 15). — Die Harze der Umbelliferen — die als solche im Handel vorkommen oder mit Alkohol dem betreffenden Pflanzentheil entzogen werden können: Rad. sumbuli, Gum. galbanum, Gum. asa foetida, Gum. sagapenum, Gum. opopanax, Rad. levistici, Rad. angelicae, Rad. meu, Rad. imperatoriae und auch das Harz von Daphne mezereum (nicht Gum. ammoniacum) — liefern bei trockner Destillation oder bei Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure diese Substanz. Aus warmem Wasser krystallisirt das Umbelliferon in farblosen Prismen, bei raschem Erkalten seiner Lösung gesteht diese zu einem Krystallbrei; es löst sich leicht in Alkohol und Aether und die Lösungen schillern wie die Aesculinlösung, welche Eigenschaft durch Alkalien erhöht, durch Säuren aufgehoben wird; es ist geschmacklos und reagirt neutral. Beim gelinden Erwärmen riecht es wie Cumarin, bei stärkerem nach Weichselrinde, bei 240° schmilzt es und erstarrt beim Erkalten wieder krystallinisch, aber schon vor dem Schmelzen sublimirt es. Die meisten Säuren, selbst concentrirte Schwefelsäure lösen es ohne Zersetzung, Silberlösung reducirt es in der Wärme, auf kalische Kupferlösung zeigt es keine Einwirkung und von allen Metallsalzen bringt nur basisch essigsaures Blei einen Niederschlag hervor.

§. 356. Moringerbsäure, $C_{18}H_{16}O_{10}$. — Sie ist der Farbstoff des Gelbholzes (Morus tinctoria) und wurde zuerst von Chevreul und George beschrieben, dann von Wagner (Ann. 76, 347; 80, 315) genauer untersucht. — Sie findet sich in der Mitte der grossen Gelbholzstücke in rothgelben Ablagerungen, die man durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser, zuletzt aus sehr verdünnter Salzsäure reinigt. — Der heiss dargestellte wässrige Auszug des Gelbholzes setzt nach der Concentration ein Gemenge von morinsaurem Calcium und Moringerbsäure ab, welches mehrere Mal in siedendem Alkohol gelöst und mit der zehnfachen Menge Wasser vermischt wird, wodurch das morinsaure Calcium gefällt wird, während die Moringerbsäure in Lösung bleibt. — Die Moringerbsäure ist ein hellgelbes, aus mikroskopischen Prismen bestehendes Pulver, sie schmeckt süss und adstringirend, löst sich in 6,4 kaltem und 2,14 Th. kochendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether, aber nicht in Terpentinöl und den fetten Oelen. Sie schmilzt bei 200°, schwärzt sich bei 250°, zersetzt sich vollständig bei 270°, wobei Kohlensäure entweicht und ein Gemenge von Phenylalkohol und Brenzcatechin überdestillirt. — Concentrirte Schwefelsäure löst die Moringerbsäure, Wasser fällt sie wieder unverändert; beim Erhitzen tritt Zersetzung ein; bei mehrtägigem Stehen der Lösung in concentrirter Schwefelsäure bildet sich ein rother krystallinischer Niederschlag von Rufimorinsäure, die auch beim Kochen mit verdünnter Salzsäure entsteht; beim Kochen mit concentrirter Salzsäure tritt eine andere Zersetzung ein, wobei sich der Geruch nach Phenylalkohol entwickelt. Concentrirte Salpetersäure verwandelt sie in Oxypikrinsäure; Chromsäure zersetzt sie leicht; bei Destillation mit Braunstein und Schwefelsäure treten Kohlensäure und Ameisensäure auf.

Die Moringerbsäure bildet mit ätzenden und kohlensauren Alkalien dunkelgelbe Lösungen, die sich an der Luft schwärzen. Sie wird aus

ihren Lösungen vollständig von Leimlösung und thierischer Haut gefällt; sie bringt in Eisen(oxyd)lösungen einen grünen, in Bleizucker einen gelben, in Brechweinstein einen gelbbraunen, in Zinnchlorür einen röthlichgelben Niederschlag hervor. Die kohlensauren Alkalien und alkalischen Erden zersetzt sie in der Siedhitze unter Aufbrausen, ihre Salze sind schwierig von constanter Zusammensetzung zu erhalten. — Das Calciumsalz wird beim Kochen von kohlensaurem Calcium mit der wässrigen Lösung der Moringerbsäure erhalten und besteht aus gelben, mikroskopischen Nadeln. — Alaunlösung wird erst nach Zusatz von kohlensaurem Kalium mit gelber Farbe von der Moringerbsäure gefällt. — Das Bleisalz fällt als gelbes krystallinisches Pulver, wenn der in Bleizuckerlösung durch Moringerbsäure entstandene Niederschlag in heissem Wasser gelöst wird; basisch essigsaures Blei fällt die Moringerbsäure chromgelb.

Rufimorinsäure, $C_{18}H_{16}O_{10}$ (?). — Die Lösung der Moringerbsäure in concentrirter Schwefelsäure setzt nach längerem Stehen eine rothe krümliche Masse ab, die nach dem Abwaschen mit Wasser in kochendem Weingeist gelöst wird; von der filtrirten Lösung wird der meiste Weingeist durch Verdunsten entfernt und sie dann in die funfzigfache Menge kalten Wassers gegossen. — Rothe, voluminöse Flocken, die nach dem Trocknen ein amorphes rothes Pulver bilden, sich leicht in Alkohol, weniger in Wasser und kaum in Aether lösen, über 130° Dämpfe von Brenzcatechin entwickeln, sich in concentrirter Schwefelsäure und Salzsäure ohne Zersetzung mit rother Farbe lösen, mit Salpetersäure Oxalsäure und eine Nitrosäure bilden und in ihrer Lösung von Chlor zerstört werden.

Die Rufimorinsäure reagirt schwach sauer, bildet mit den Alkalien und kohlensauren Alkalien rothe Lösungen, die an der Luft langsam ihre Farbe verlieren; weingeistiges Kali bringt in der weingeistigen Lösung einen rothen Niederschlag hervor; beim Kochen mit Alkalien oder Barytwasser entsteht wieder Moringerbsäure, die ihrerseits durch die Alkalien in der Wärme theilweise zersetzt wird. Die wässrige, mit einer Spur Ammoniak versetzte Lösung der Rufimorinsäure bringt in den Lösungen der meisten Metallsalze rothe Niederschläge hervor; Eisenchlorid wird braunroth gefärbt.

Morinsäure, $C_{18}H_{14}O_9 + H_2O$ (?). — Das Calciumsalz wird in heisser weingeistiger Lösung mit Oxalsäure zersetzt und die Morinsäure aus dem Filtrat mit Wasser abgeschieden — Weisses krystallinisches Pulver, das sich an der Luft gelb färbt, in 4000 Th. Wasser von 20° und in 1060 Th. kochendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether mit gelber Farbe löslich ist und sich bei 300° schwärzt und dieselben Producte wie die Moringerbsäure liefert. — Sie löst sich in concentrirter Schwefelsäure und entwickelt den Geruch nach Phenylalkohol; concentrirte Salpetersäure oxydirt sie zur Oxypikrinsäure. In schwachen Säuren löst sie sich ohne Farbe, in kohlensauren und kaustischen Alkalien mit gelber Farbe; die ammoniakalische Lösung schwärzt sich an der Luft. Sie wird nicht durch Leimlösung und thierische Haut gefällt, färbt Eisenchloridlösung roth, scheidet aus einer ammoniakalischen Silberlösung metallisches Silber und aus der Fehling'schen Kupferlösung beim Kochen Kupferoxydul ab.

Die Morinsäure reagirt schwach sauer. — Das Calciumsalz, $C_{18}H_{13}CaO_9 + H_2O$, findet sich im Gelbholze und setzt sich aus weingeistiger

Lösung in schwefelgelben Krystallen ab. — Das Bariumsalz ist ein carminrothes Pulver, welches sich beim Verdunsten der mit kohlensaurem Barium gekochten Säurelösung abscheidet. — (Nach Strecker ist die Morinsäure $C_7H_6O_4$ und isomerisch oder identisch mit Protocatechusäure.)

§. 357. Protocatechusäure, $C_7H_6O_4$ (Strecker, Kurzes Lehrbuch der org. Chem. 1860, 520). — Sie ist isomerisch mit der Carbohydrochinonsäure und entsteht beim Schmelzen der Piperinsäure mit Kalihydrat:

$$\underset{\text{Piperinsäure.}}{C_{12}H_{10}O_4} + 8\,H_2O = \underset{\text{Protocatechusäure.}}{C_7H_6O_4} + \underset{\text{Essigsäure.}}{C_2H_4O_2} + \underset{\text{Oxalsäure.}}{C_2H_2O_4} + CO_2 + 14\,H$$

und krystallisirt aus ihrer Lösung mit 1 Mol. Krystallwasser entweder in garbenförmig gruppirten Nadeln oder in Blättchen, die in kaltem Wasser wenig, reichlich in kochendem Wasser, Alkohol und Aether löslich sind. Sie verliert bei 100° das Krystallwasser, schmilzt in höherer Temperatur und zersetzt sich hierauf in Brenzcatechin und Kohlensäure:

$$C_7H_6O_4 = \underset{\text{Brenzcatechin.}}{C_6H_6O_2} + CO_2.$$

Mit essigsaurem Blei giebt sie einen weissen amorphen Niederschlag, $C_7H_4Pb_2O_4, PbHO$, der in Essigsäure und auch in Ammoniak löslich ist. Die Lösung in Essigsäure scheidet beim Verdunsten ein saures Bleisalz, $C_7H_5PbO_4$, in körnigen Krystallen ab. Mit Eisenchlorid giebt sie eine dunkelgrüne (Eisenoxydul enthaltende) Lösung, die sich mit Kali tiefroth färbt, auf Zusatz von Salzsäure erst violett, dann gelblich gefärbt wird; reine Eisenoxydullösung wird nicht gefärbt; mit Eisenoxydoxydul entsteht eine violette Lösung. Essigsaures Kupfer giebt beim Kochen oder Stehen ein rothes Pulver, das sich in Weinsäure mit blauer Farbe löst, daher kein Kupferoxydul ist. Silbersalze werden auf Zusatz von Ammoniak sogleich reducirt.

§. 358. Catechusäure, Catechin. — Sie findet sich im Catechu, unter welchem Namen der eingedampfte wässrige Auszug sowohl des Holzes von Acacia Catechu, in Ostindien wachsend (Bombay-Catechu), als auch der Blätter und dünnen Zweige von Uncaria Gambir, auf Sumatra und Malacca wachsend (Gambir-Catechu), verstanden wird; man bringt ihn in braunen quadratischen Stücken in den Handel. Die Hauptbestandtheile des Catechus sind die Catechusäure und eine braune, Leim fällende Substanz, Catechugerbsäure genannt, die durch Einwirkung der Luft aus der Catechusäure zu entstehen scheint. — Die Catechusäure wurde von Nees von Esenbeck (Ann. 1, 243) entdeckt und am genauesten von Neubauer (Ann. 96, 337) untersucht, der dafür die Formel $C_{17}H_{18}O_7 + 3\,H_2O$ (oder $C_{17}H_{18}O_7 + 3\,HO$) aufstellt; Strecker (Kurzes Lehrbuch 1860, 520) nimmt dagegen an, dass in den verschiedenen Catechusorten zwei schwierig zu trennende Säuren vorkommen, Deuterocatechusäure, $C_8H_8O_4 + H_2O$, und Trito-

catechusäure, $C_9H_{10}O_4 + H_2O$, die mit der Protocatechusäure (§. 357) eine homologe Reihe bilden.

Catechu wird mit kaltem Wasser von der Catechugerbsäure befreit, dann mit Wasser ausgekocht und die beim Erkalten des Auszugs sich abscheidende Catechusäure durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt. — Die Catechusäure besteht aus sehr kleinen weissen, seideglänzenden Nadeln, die sich in 1100 Th. kaltem und 2 bis 3 Th. kochendem Wasser, in 5 bis 6 Th. kaltem und 2 bis 3 Th. kochendem Alkohol, in 120 Th. kaltem und 7 bis 8 Th. kochendem Aether lösen, bei 100° das Krystallwasser verlieren, sich dann gelb und bräunlich färben, bei 217° schmelzen und bei der Destillation Wasser, Kohlensäure, empyreumatische Oele und Brenzcatechin liefern. Beim Kochen der wässrigen Lösung an der Luft nimmt die Catechusäure Sauerstoff auf und verwandelt sich in eine braune, nicht krystallisirbare Masse.

Von concentrirter Schwefelsäure wird sie mit rother Farbe gelöst, beim Kochen mit verdünnter Säure scheidet sich eine dunkelgelbe, flockige Substanz ab, es entsteht aber kein Zucker. Salpetersäure bildet bei 45° ein gelbes, der Pikrinsäure gleichendes Product, das aber in Wasser leichter löslich ist als jene (Styphninsäure? Centralbl. 1860, 16). — Mit Alkalien bildet sie eine gelbe, sich bald dunkler färbende Lösung; aus kohlensauren Alkalien treibt sie die Kohlensäure nicht aus. Sie fällt nicht Baryt- und Kalkwasser, färbt sich mit Eisenchlorid grün, giebt mit Eisenoxydoxydullösung einen grünschwarzen Niederschlag, scheidet aus Fehling'scher Kupferlösung Oxydul, aus Gold-, Platin- und Silberlösung die Metalle ab; aus Bleizuckerlösung fällt sie eine weisse Verbindung. — Die Catechusäure fällt nicht Leimlösung, Stärkekleister und Brechweinstein.

Catechugerbsäure hat man die braune harzige Substanz genannt, welche dem Catechu mit kaltem Wasser entzogen wird und beim Abdampfen der Catechusäurelösung bei Luftzutritt entsteht. Frei von letzterer hat man sie noch nicht erhalten, weil Schwefelsäure beide fällt und sich in Aether ebenfalls beide lösen. — Die Catechugerbsäure ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich, fällt die Leimlösung, aber nicht Brechweinstein und bringt in Eisenchlorid einen grünen Niederschlag hervor.

Rubinsäure nennt Svanberg (Ann. 24, 215) die rothen, nicht krystallinischen Flocken, welche Salzsäure aus der an der Luft gestandenen Lösung der Catechusäure in kohlensauren Alkalien abscheidet; Japonsäure die schwarzen Flocken, welche Salzsäure aus der an der Luft gestandenen Lösung der Catechusäure in kaustischen Alkalien fällt.

Kino. — Es ist der eingetrocknete Saft mehrerer Pflanzen. Im Handel finden sich zwei Arten: Kino malabricum von Pterocarpus erinaceus und Kino bengalense von Buta frondosa abstammend; beide stellen schwarze, braunrothe, glänzende Körner dar, die sich zum Theil in Wasser und Alkohol lösen und bei der Destillation Brenzcatechin liefern. Die Kinogerbsäure ist wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit noch nicht rein dargestellt. (Vergl. Gerding, Jahresber. 1851, 422. Hennig, ibid. 1853, 434. Eissfeldt, Ann. 92, 101.)

§. 359. Einige weniger bekannte Gerbsäuren sind im Folgenden beschrieben:

Chinagerbsäure (nach Hlasiwetz ist die Zusammensetzung dieser Säure $\text{€}_{14}\text{H}_{16}\Theta_{7}$. Hesse (Ann. 114, 334) nimmt dieselbe $\text{€}_{7}\text{H}_{10}\Theta_{6}$ an, wodurch ein Zusammenhang mit der Chinasäure:

$$\underset{\text{Chinasäure.}}{\text{€}_{7}\text{H}_{12}\Theta_{6}} + \Theta = \underset{\text{Chinagerbsäure.}}{\text{€}_{7}\text{H}_{10}\Theta_{6}} + \text{H}_{2}\Theta,$$

und mit der Carbohydrochinonsäure:

$$\underset{\text{Chinagerbsäure.}}{\text{€}_{7}\text{H}_{10}\Theta_{6}} = \underset{\text{Carbohydrochinonsäure.}}{\text{€}_{7}\text{H}_{6}\Theta_{4}} + 2\,\text{H}_{2}\Theta$$

sich herausstellte). — Sie findet sich in der Rinde von China nova (Hlasiwetz, Ann. 79, 129) und China regia (Schwarz, Ann. 80, 330).

Zerstossene Chinarinde wird mit Wasser ausgekocht, der Auszng mit gebrannter Magnesia vermischt, das Filtrat mit Bleizucker gefällt, der Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt, die vom Schwefelblei filtrirte Flüssigkeit mit basisch essigsaurem Blei gefällt und der braunrothe Niederschlag mit Essigsäure behandelt; es löst sich nur chinagerbsaures Blei, das mit Ammoniak (lichtgelb) gefällt und dann mit Schwefelwasserstoff zerlegt wird. — Die vom Schwefelblei getrennte Flüssigkeit liefert beim Verdunsten im Vacuum die Chinagerbsäure als stark hygroskopische, gelbliche Masse, die mit Begierde — namentlich bei Gegenwart von Alkalien — Sauerstoff aufnimmt und bei der Destillation den Geruch nach Phenylalkohol entwickelt. Sie löst sich leicht in Wasser und Weingeist, nicht in Aether, schmeckt adstringirend, fällt Leimlösung, Albumin und Stärke, dagegen Brechweinstein nicht und färbt Eisenchlorid grün; die ammoniakalische Lösung färbt sich braun. — Mit Blei bildet sie in Wasser unlösliche Salze von wechselnder Zusammensetzung. Beim Kochen mit Säuren oder beim Stehen einer alkalischen Lösung an der Luft entsteht:

Chinaroth ($\text{€}_{12}\text{H}_{12}\Theta_{5}$?). — Dasselbe findet sich auch in den Chinarinden. — Mit Wasser ausgekochte Chinarinde wird mit verdünntem Ammoniak ansgezogen, durch Salzsäure Chinovasäure und Chinaroth gefällt, die man durch Behandeln mit verdünnter Kalkmilch trennt; es bleibt eine Verbindung des Chinaroths ungelöst, welche mit Salzsäure zersetzt wird, worauf das Chinaroth nochmals in Ammoniak aufgelöst, mit Salzäure gefällt, in Weingeist gelöst und daraus durch Verdunsten gewonnen wird. — Das Chinaroth ist eine chocoladebraune Masse, die ein rothes Pulver liefert, sich nicht in Wasser, in Alkohol, Aether und den Alkalien in grosser Menge löst, mit Kalkmilch und Barytwasser unlösliche Verbindungen bildet, von weingeistiger Bleizuckerlösung vollständig aus seinen Lösungen gefällt wird und mit Eisenchlorid keine Färbung giebt. Bei trockner Destillation soll Pyrogallussäure mit anderen Producten auftreten.

Das Chinaroth kann aus der Chinagerbsäure unter gleichzeitiger Bildung von Zucker oder einer ähnlichen Substanz entstehen:

$$3\,\text{€}_{14}\text{H}_{16}\Theta_{7} = 3\,\text{€}_{12}\text{H}_{12}\Theta_{5} + \text{€}_{6}\text{H}_{12}\Theta_{6} \text{ oder}$$

$$\underset{\text{Chinagerbsäure.}}{\text{€}_{42}\text{H}_{48}\Theta_{21}} = \underset{\text{Chinaroth.}}{\text{€}_{36}\text{H}_{36}\Theta_{15}} + \underset{\text{Zucker.}}{\text{€}_{6}\text{H}_{12}\Theta_{6}}.$$

Hlasiwetz (l. c.), der auch die hier angenommenen Formeln für Chinagerbsäure und Chinaroth aufgestellt hat, giebt an, dass nach dem Kochen der China-

gerbsäure mit verdünnter Schwefelsäure eine Flüssigkeit entstehe, welche wie Zuckerlösung die Fehling'sche Kupferlösung reducire.

Kaffeegerbsäure ($C_{14}H_{16}O_7$, isomer mit Chinagerbsäure?). — Sie wurde 1831 von Pfaff (Schweigg. Journ. 62, 36) in den Kaffeebohnen aufgefunden, später von Rochleder (Ann. 59, 300; 63, 193; 66, 35; 82, 196), Payen (Ann. de Chim. et de Phys. [3.] 26, 108) und Liebich (Ann. 71, 57) untersucht. Ausser in den Kaffeebohnen findet sie sich im Paraguaythee (nach Rochleder, nicht nach Stenhouse, Graham und Campbell, Jahresber. 1856, 815).

Kaffeebohnen werden bei 60° getrocknet, gepulvert, mit Aether vom Caffein und Fett befreit und dann mit 40procentigem Weingeist kochend ausgezogen. Der Auszug wird mit Wasser vermischt, wodurch ein Fett abgeschieden wird, und die davon getrennte Flüssigkeit heiss mit Bleizuckerlösung gefällt; der Niederschlag wird mit sehr verdünntem Weingeist ausgewaschen, in Wasser vertheilt, mit Schwefelwasserstoff zerlegt und endlich die vom Schwefelblei filtrirte Flüssigkeit verdunstet. — Die Kaffeegerbsäure ist eine gelbliche, brüchige Masse, die schwierig in farblosen Nadeln krystallisirt, säuerlich adstringirend schmeckt, sich leicht in Wasser, weniger in Alkohol löst, in der Hitze unter Verbreitung des Geruchs nach geröstetem Kaffee verkohlt und ein Brenzcatechin enthaltendes Destillat liefert; (Rochleder; Stenhouse, Graham und Campbell l. c. fanden das Auftreten des Brenzcatechin nicht bestätigt). — Die Kaffeegerbsäure löst sich in concentrirter Schwefelsäure in der Wärme mit rother Farbe und Wasser fällt aus der Lösung Flocken; verdünnte Schwefelsäure scheint beim Kochen kaum verändernd einzuwirken, mit Braunstein und Schwefelsäure destillirt tritt Chinon auf (Stenhouse, Ann. 89, 244; wohl von beigemengter Chinasäure herrührend). In Alkalien löst sie sich mit gelber Farbe, die kalische Lösung färbt sich an der Luft dunkelbraun und die ammoniakalische grün, wobei sich Viridinsäure bildet. Sie fällt nicht Leimlösung und Brechweinstein, färbt Eisenchlorid grün, giebt mit Eisen(oxydul)salzen nach Zusatz von Ammoniak einen fast schwarzen Niederschlag und scheidet aus Silberlösung in der Wärme Metall ab. — Die Kaffeegerbsäure reagirt sauer. Die Salze sind schwierig von constanter Zusammensetzung zu erhalten, da sie sich beim Auswaschen grün färben. — Mit überschüssigem Barytwasser entsteht ein pomeranzengelber Niederschlag; mit Bleizucker meistens gelb gefärbte Niederschläge von wechselnder Zusammensetzung. Saures chromsaures Kalium fällt aus der concentrirten wässrigen Lösung der Kaffeegerbsäure braune, gelatinöse chromhaltige Flocken (Rochleder, Journ. f. prakt. Chem. 72, 392).

Viridinsäure ($C_{14}H_{14}O_8$?) (Rochleder, Ann. 63, 193). — Sie findet sich in geringer Menge an Calcium gebunden in den Kaffebohnen und bildet sich aus der ammoniakalischen Lösung der Kaffeegerbsäure an der Luft. Die 36 Stunden gestandene Lösung wird mit überschüssiger Essigsäure und Weingeist vermischt, die von den schwarzen Flocken filtrirte Flüssigkeit mit Bleizucker gefällt und der Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zerlegt; beim Verdunsten der vom Schwefelblei filtrirten Flüssigkeit bleibt die Viridinsäure als braune amorphe Masse. Sie löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe und Wasser bringt in der Lösung einen blauen Niederschlag hervor. In Alkalien löst sie sich mit grüner Farbe; Barytwasser bringt in der Lösung einen grünblauen und essigsaures Blei einen blauen Niederschlag ($C_{14}H_{12}Pb_2O_8 + H_2O$) hervor.

Wird der wässrige Auszug der Kaffeebohnen mit Bleizucker gefällt, der Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das Filtrat verdunstet und mit Weingeist vermischt, so entsteht ein lockerer, pulvriger Niederschlag von Kaffeesäure (Pfaff, Schweigg. Journ. 62, 31. Rochleder, 63, 199. Später [Ann. 82, 195] fand Rochleder nur Kaffeegerbsäure und Citronensäure, keine Kaffeesäure in den Kaffeebohnen). Bei trockner Destillation riecht sie stark nach geröstetem Kaffee und die wässrige Lösung färbt sich an der Luft braun, reagirt stark sauer und giebt mit Eisenchlorid keine Reaction. (Ueber verschiedene Säuren im Kaffee vergl. man noch Vlaanderen und Mulder, Jahresber. 1858, 261.)

Ipecacuanhasäure, $C_{14}H_{18}O_7$(?). — Von Pelletier und Pfaff in der Wurzel von Cephaelis Ipecacuanha aufgefunden, von Willigk (Ann. 76, 342) untersucht. — Die Wurzel wird mit Weingeist ausgekocht, der Auszug mit basisch essigsaurem Blei gefällt, der Niederschlag mit Essigsäure behandelt, die Lösung wieder mit basisch essigsaurem Blei und die vom Niederschlage getrennte Flüssigkeit mit etwas Ammoniak gefällt; beide Niederschläge werden mit Weingeist gewaschen, in Aether vertheilt und mit Schwefelwasserstoff zerlegt; die ätherische Lösung wird im Kohlensäurestrome verdunstet, der Rückstand mit Wasser ausgezogen, die Lösung mit Thierkohle entfärbt und im Kohlensäurestrome zur Trockne gebracht. — Die zurückbleibende Ipecacuanhasäure ist eine amorphe, röthlichbraune, bitter schmeckende, hygroskopische, in Wasser, Weingeist und Aether lösliche Masse. Die Lösung giebt mit basisch essigsaurem Blei Niederschläge von wechselnder Zusammensetzung, mit Eisenchlorid eine grüne, bei Zusatz von Ammoniak eine violette Färbung und bei überschüssigem Ammoniak einen schwarzbraunen Niederschlag.

Callutannsäure, $C_7H_6O_4$(?) (Rochleder, Ann. 84, 354). — Wird aus der Erica vulgaris mit Weingeist ausgezogen; der verdunstete, mit Wasser vermischte und filtrirte Auszug giebt mit Bleizucker einen Niederschlag, aus dem Schwefelwasserstoff die Callutannsäure abscheidet. Sie ist eine bernsteingelbe, in Wasser leicht lösliche Masse, färbt Eisensalze grün und scheidet beim Erwärmen mit verdünnten Säuren in heissem Wasser lösliche, in kaltem Wasser fast unlösliche Flocken von Calluxanthin — $C_{14}H_{10}O_7$? — ab.

Rhodotannsäure, $C_{14}H_{12}O_7$(?) (Schwarz, Ann. 84, 361). — Aus den Blättern von Rhododendron ferrugineum wie die Callutannsäure aus der Erica vulgaris zu erhalten. — Bernsteingelbe, eisengrünende Masse, giebt beim Erwärmen mit verdünnten Säuren einen gelben Niederschlag von:

Rhodoxanthin, $C_{14}H_{14}O_8$(?).

Leditannsäure, $C_7H_6O_3$(?) (Willigk, Ann. 84, 363). — Findet sich in den Blättern von Ledum palustre. Das wässrige Decoct wird mit Bleizucker versetzt bis der entstehende Niederschlag in Essigsäure löslich wird, das Filtrat mit basisch essigaurem Blei ausgefällt und der Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zerlegt. — Die Leditannsäure ist ein in Wasser und Alkohol leicht lösliches Pulver, färbt Eisensalze grün, auf Zusatz von Ammoniak kirschroth und giebt beim Erwärmen mit Säuren Ledixanthin — $C_7H_6O_3$? — ein rother oder gelbrother Körper, der sich leicht in Alkohol löst.

Oxypinotannsänre, $C_{14}H_{16}O_9$(?) (Kawalier, Ann. 88, 367). — Findet sich in den Nadeln von Pinus sylvestris.

Der verdunstete weingeistige Auszug der Nadeln wird mit Wasser vermischt, filtrirt und mit Bleizucker versetzt, welcher das Bleisalz der Oxypinotannsäure fällt, während aus der davon filtrirten Flüssigkeit basisch essigsaures Blei in der Siedhitze das Bleisalz der Pinitannsäure fällt. Die Niederschläge werden mit Schwefelwasserstoff zersetzt. — Die Oxypinotannsäure ist ein graues, in Wasser und Alkohol leicht lösliches Pulver, dessen Lösung Eisensalze grünt aber Leimlösung nicht fällt, sich mit concentrirter Schwefelsäure roth färbt und auf Zusatz von Wasser dann Flocken abscheidet.

Pinitannsäure, $C_7H_8O_4$. — Findet sich ausser in den Nadeln von Pinus sylvestris auch in den Früchten von Thuja occidentalis (Kawalier, Journ. f. prakt. Chem. 74, 19). — Sie ist ein gelbes Pulver, löst sich leicht in Wasser,

Weingeist und Aether, wird bei 100° weich, bläht sich bei 130° auf und wird bei 240° wieder fest. Sie fällt weder Leim noch Brechweinstein, fällt Eisenchlorid rothbraun und giebt mit Bleizucker einen gelben Niederschlag. Beim Erwärmen mit Säuren scheidet sich ein in Wasser schwer löslicher rother Körper ab und in der Lösung bleibt eine Kupferlösung reducirende Substanz, $C_{12}H_{18}O_9$, die nicht süss schmeckt und nicht krystallisirt.

In der Rinde von Pinus sylvestris hat Kawalier (Ann. 88, 371) noch folgende Verbindungen gefunden: Pinicortannsäure, $C_{16}H_{18}O_{11}$, Cortepinitannsäure, $C_{16}H_{14}O_7$ (?), u. a. In den Nadeln (Journ. f. prakt. Chem. 74, 22) noch Tannopinsäure, $C_{14}H_{15}O_{13}$ (?), u. a.

Boheasäure, $C_7H_{10}O_6$ (?). Sie findet sich nach Rochleder (Ann. 63, 202) zugleich mit der Eichengerbsäure in den Theeblättern (Thea Bohea). Aus dem heissem Decoct fällt Bleizucker eichengerbsaures Blei und aus dem Filtrat Ammoniak gelbes boheasaures Blei. Dieses wird mit absolutem Alkohol angerührt, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das Filtrat im Vacuum verdunstet und der Rückstand nochmals in Wasser gelöst und im Vacuum verdunstet. Die Boheasäure bleibt als blassgelbe Masse, die bei 100° fadenziehend wird, mit grosser Begierde Wasser aus der Luft anzieht, sich in Alkohol und Wasser in jedem Verhältniss löst, Eisenchlorid dunkelbraun färbt und bei der Destillation ein nach Essigsäure riechendes und Eisenchlorid schwarz färbendes Destillat liefert.

Eichenrindengerbstoff ist nach Rochleder (siehe oben) $C_9H_8O_6$ zusammengesetzt. Nach Stenhouse (Ann. 45, 1) lässt er sich aus der Eichenrinde nicht mit Aether ausziehen; er wird von Schwefelsäure gefällt, färbt sich beim Kochen damit dunkler, giebt aber keine Gallussäure und bei der Destillation keine Pyrogallussäure.

Im Divi-Divi (Stenhouse l. c.) findet sich Gallussäure und eine von der Galläpfelgerbsäure verschiedene Gerbsäure, die von Schwefelsäure nur wenig gefällt wird und bei der Destillation keine Pyrogallussäure giebt.

In der Valonia (Kelche von Quercus Aegilops) finden sich Spuren von Gallussäure und eine durch Aether nicht ausziehbare Gerbsäure, die kaum von Schwefelsäure gefällt wird und bei der Destillation keine Pyrogallussäure liefert. (Stenhouse l. c.)

Flechtenstoffe.

§. 360. In den Flechten — Roccella-, Variolaria-, Parmelia-, Usneaarten u. s. w. — finden sich Verbindungen, die zum Theil eine ähnliche Constitution wie die Glucoside besitzen. Als die dem Zucker entsprechende Verbindung kann das Orcin, $C_7H_8O_2$, betrachtet werden, welches ein Zersetzungsproduct der meisten derselben ist. Besonders bemerkenswerth ist das Verhalten des Orcins in Berührung mit feuchter Luft und Ammoniak: es verwandelt sich dann in einen rothen Farbstoff — Orcein —, weshalb auch die oben genannten Flechten zur Darstellung rother und blauer Farbematerialien angewandt werden.

Eine Aehnlichkeit in der Zusammensetzung und vielen Eigenschaften zeigt das Orcin mit mehreren anderen Verbindungen, so dass wohl angenommen werden kann, dass zwischen ihnen in nächster Zeit nahe Beziehungen aufgefunden werden. — Diese Verbindungen sind:

Chinon, $C_6H_4O_2$.	Hydrochinon, $C_6H_6O_2$.	
Umbelliferon, $C_6H_4O_2$ (?).	Brenzcatechin, $C_6H_6O_2$.	Pyrogallussäure, $C_6H_6O_3$.
	Orcin, $C_7H_8O_2$.	Phloroglucin, $C_6H_6O_3$.
	Betaorcin, $C_8H_{10}O_2$.	

Orcin, $C_7H_8O_2 + H_2O$. — Es scheint in mehreren zur Orseille- und Lackmusfabrikation dienenden Flechten vorzukommen und ist ein Zersetzungsproduct der Flechtensäuren: Orsellinsäure, Lecanorsäure, Erythrinsäure, Evernsäure. — Das Orcin wurde 1829 von Robiquet entdeckt und nachher vorzüglich von Schunck (Ann. 41, 159; 54, 269), Stenhouse (Ann. 68, 93 und 99) und Hesse (Ann. 117, 323) untersucht. — Trockne Variolaria dealbata wird mit Weingeist ausgekocht, der Auszug durch Abdampfen und Erkaltenlassen vom Harz befreit, die abgegossene Flüssigkeit zum Syrup verdunstet und mit heissem Wasser ausgezogen. Die concentrirte wässrige Lösung setzt nach einiger Zeit Orcin ab, das durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt wird (Robiquet). Eine Roccella- oder Lecanoraart wird mit Kalkmilch macerirt, die colirte Flüssigkeit einige Stunden gekocht und mit Kohlensäure der Kalk entfernt; das Filtrat wird im Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand mit kochendem Weingeist ausgezogen und das nach einigen Tagen aus der weingeistigen Lösung angeschossene Orcin zwischen Papier gepresst, in wasserfreiem Aether gelöst und im Vacuum verdunstet (Stenhouse). — Das Orcin krystallisirt in farblosen sechsseitigen Säulen, schmeckt süss ekelerregend, schmilzt schon bei 58°, verliert dabei sein Krystallwasser und das wasserfreie Orcin destillirt bei 290° unverändert als wasserhelle Flüssigkeit, die nach einigen Stunden krystallinisch erstarrt und das Krystallwasser wieder aus der Luft aufnimmt; bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt es in Nadeln. Das Orcin löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Die wässrige Lösung reagirt neutral, giebt mit Eisenchlorid einen dunkelrothen Niederschlag, mit salpetersaurem Silber und Ammoniak einen Niederschlag, der beim Kochen mit der Flüssigkeit metallisches Silber abscheidet, und mit Bleiessig einen weissen Niederschlag, $C_7H_6Pb_2O_2 + Pb_2O$.

Die Lösung des Orcins in Salpetersäure wird beim Erhitzen roth und liefert zuerst harzige Flocken, zuletzt Oxalsäure, in kalter concentrirter Salpetersäure löst es sich mit blutrother Farbe und Wasser fällt eine rothe, amorphe Substanz, die sich in Ammoniak mit kirschrother Farbe löst. Beim Erhitzen mit chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure bildet sich ein brauner Niederschlag; wenig Chlorkalk färbt es anfangs purpurroth, später gelb. Chlor und Brom verwandeln das Orcin in Substitutionsproducte. — Trocknes Orcin bleibt an ammoniakhaltiger Luft unverändert, ist aber noch Wasser zugegen, so werden Sauerstoff und Ammoniak aufgenommen, es färbt sich braun und violett und verwandelt sich in Orcein.

Orcin verbindet sich mit Schwefelsäureanhydrid unter Geräusch, verkohlt zum Theil und bildet Bisulfoorcinsäure, $C_7H_8S_2O_8$ (Hesse l. c.); auch beim Erwärmen der Lösung des Orcins in concentrirter Schwefelsäure auf 60° bis 80° entsteht diese Verbindung. — Die schwarze Flüssigkeit wird mit Wasser verdünnt, mit kohlensaurem Blei in der Kälte gesättigt und das Filtrat im Wasserbade verdunstet; es krystallisirt zuerst Orcin heraus, das durch Schütteln mit Aether entfernt wird, worauf der Rückstand in kochendem Wasser gelöst, mit kohlensaurem Blei neutralisirt und heiss filtrirt wird. Beim Erkalten scheidet sich zuerst ein scheinbar amorphes Pulver, basisch bisulfoorcinsaures Blei, $C_7H_6Pb_2S_2O_8, 2PbHO$ (bei 100° getrocknet), ab; es besteht aus rectangulären Blättchen, von bräunlicher Farbe und Perlmutterglanz, die sich kaum in kochendem Wasser, leicht auf Zusatz von Essigsäure lösen; die Mutterlauge scheidet beim Verdunsten im Exsic-

cator ein weisses, sandiges Pulver aus, $C_7H_6Pb_2S_2O_8, PbHO + 3H_2O$, das aus mikroskopischen farblosen Prismen besteht und von kochendem Wasser zersetzt wird; die Mutterlauge dieses Salzes endlich ist noch bleihaltig und liefert beim Verdunsten im Exsiccator eine amorphe, spröde Masse, die an der Luft zerfliesst. — Das Bariumsalz der Bisulfoorcinsäure bildet farblose, in Wasser leicht, in Alkohol schwerer lösliche kleine Prismen. — Die Salze dieser Säure werden von Eisenchlorid purpurviolett gefärbt.

Chlororcin, ($C_7H_5Cl_3O_2$?) (Schunck, Ann. 54, 271). — Ueber Orcin wird trocknes Chlor geleitet und die zuerst geschmolzene, später krystallinisch erstarrende Masse aus heissem Wasser oder Weingeist umkrystallisirt. — Weisse Nadeln, die bei etwa 59° schmelzen, beim Erhitzen sich theilweise unzersetzt verflüchtigen, beim Kochen ihrer wässrigen Lösung mit salpetersaurem Silber Chlorsilber abscheiden, nach längerem Kochen mit Alkalien aber durch Säuren wieder unverändert gefällt werden.

Tribromorcin, $C_7H_5Br_3O_2$ (Stenhouse, Ann. 68, 96. Laurent und Gerhardt, Journ. f. prakt. Chem. 45, 304). — Brom lässt man auf trocknes Orcin oder Orcinlösung einwirken und reinigt die Krystallmasse durch Umkrystallisiren aus heissem Weingeist. — Lange weisse Nadeln, die bei 98° schmelzen und beim Erkalten wieder krystallinisch erstarren, bei der Destillation ein farbloses, beim Erkalten theilweise krystallinisch erstarrendes Oel liefern, nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich sind und mit Kalilauge eine braune Lösung geben, aus der Salzsäure ein gelbes Harz fällt.

Stearinsäure-Orcin (Berthelot, Ann. 112, 362). — Orcin wird mit Stearinsäure mehrere Stunden auf 250° erhitzt und das Product durch Behandeln mit kochendem Wasser, gelöschtem Kalk und Aether vom freien Orcin und freier Stearinsäure befreit. — Die Stearinsäureverbindung ist eine neutrale, wachsartige Substanz, löslich in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff, verflüchtigt sich beim Erhitzen im Röhrchen ohne Rückstand und röthet sich in ammoniakhaltiger Luft.

Orcein. — Es ist das Product, welches sich bei gleichzeitiger Einwirkung des Ammoniaks und Sauerstoffs auf feuchtes Orcin bildet; vielleicht ist die Zusammensetzung $C_7H_7NO_3$ und bildet es sich nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Orcin.}}{C_7H_8O_2} + NH_3 + 3O = \underset{\text{Orcein.}}{C_7H_7NO_3} + 2H_2O.$$

(Gerhardt.)

Das Orcein wurde vorzüglich untersucht von Robiquet (Ann. 15, 289), Heeren (Schweigg. Journ. 59, 336), Dumas (Ann. 27, 145) und Kane (Ann. 39, 38).

Feuchtes Orcin lässt man 24 Stunden in ammoniakhaltiger Luft stehen, erwärmt die braune Masse zuletzt bis auf 100° zur Entfernung des Ammoniaks, löst in Wasser und fällt mit Essigsäure; der braune Niederschlag wird mit kaltem Wasser gewaschen.

Das Orcein ist ein braunes, unkrystallinisches Pulver, das sich wenig in Wasser löst und daraus durch neutrale Salze wieder gefällt wird, sich leicht mit scharlachrother Farbe in Weingeist löst, woraus es Wasser wieder abscheidet, von Aether kaum, von Alkalien leicht mit purpurrother Farbe gelöst wird; auch aus diesen Lösungen scheidet

Kochsalz es wieder ab. — Beim Erwärmen und beim Kochen mit Kali liefert das Orcein ammoniakalische Dämpfe. — Die ammoniakalische Lösung des Orceins wird von Salzsäure und Zink entfärbt, nimmt jedoch an der Luft die rothe Farbe wieder an; Ammoniak bringt in der entfärbten Lösung einen weissen an der Luft roth werdenden Niederschlag hervor. Auch Schwefelwasserstoff entfärbt das Orcein und die mit Schwefelwasserstoff zersetzte Orceinbleiverbindung giebt mit Weingeist eine farblose, auf Zusatz von Ammoniak violett werdende Lösung. — Chlor bildet mit dem in Wasser vertheilten Orcein eine gelbbraune Substanz (Chlororcein), die in Alkohol und Aether, aber nicht in Wasser löslich ist. — Die alkalischen Lösungen des Orceins geben mit Metallsalzen Niederschläge.

Betaorcin, $C_8H_{10}O_2$. — Von Stenhouse 1848 (Ann. 68, 104) entdeckt. Es wird aus der Usninsäure durch trockne Destillation und Kochen mit Säuren und Alkalien abgeschieden. — Usninsäure wird der trocknen Destillation unterworfen, wobei ein Theil des Betaorcins in grossen Krystallen sublimirt, ein anderer aus dem harzigen Destillat durch Auskochen desselben mit Wasser und Verdunsten des wässrigen Auszugs zum Syrup in braunen Krystallen erhalten wird, die man durch Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle reinigt. — Weniger vortheilhaft kocht man Usninsäure mit Kalk oder Baryt, leitet Kohlensäure hindurch, dampft das Filtrat zur Trockne und entzieht dem Rückstande mit Aether das Betaorcin.

Es krystallisirt in glänzenden, schwach süss schmeckenden Säulen, löst sich leicht in Weingeist, Aether und kochendem Wasser, weniger als Orcin in kaltem Wasser, schmilzt bei 109° und sublimirt vollständig unter Entwickelung stechender Dämpfe. Mit Ammoniak färbt es sich rasch blutroth, mit Alkalien liefert es einen purpurrothen Farbstoff und mit Chlorkalk färbt es sich blutroth. Die weingeistige Lösung giebt mit Bleiessig einen Niederschlag, der sich an der Luft schnell tiefroth färbt.

Orseille. — Man unterscheidet zwei Arten dieses rothen Farbstoffs, orseille de mer, welche aus Flechten der Gattung Roccella, die an den Küsten der Azoren, canarischen Inseln, Cap der guten Hoffnung, Madeira, Sardinien u. s. w. wachsen, und Orseille de terre, welche aus Variola orcina in der Auvergne, Variola dealbata in den Pyrenäen, Lecanora tartarea in Schweden wachsend u. s. w. bereitet wird. — Die gereinigten und zermahlenen Flechten werden mit Wasser, faulem Urin und etwas Kalk der Gährung überlassen; nach 14 Tagen hat die Masse eine schön violette Farbe angenommen und wird in feuchtem Zustande aufbewahrt; der Farbstoff besteht grösstentheils aus Orcein.

Lackmus. — Ueberlässt man die Flechten der gleichzeitigen Einwirkung der Luft, des Ammoniaks und kohlensauren Kaliums, so entsteht eine zuerst rothe, zuletzt blaue Masse, die mit Kreide oder Gyps zu Würfeln geformt den Lackmus ausmacht. — Der Farbstoff des Lackmus ist ursprünglich roth, geht aber mit den Alkalien blaue Verbindungen ein; von dem Farbstoff der Orseille ist er verschieden, denn letzterer bildet mit den Alkalien keine blauen Verbindungen.

In der Orseille und dem Lackmus hat man verschiedene Stoffe angenommen (Kane, Ann. 39, 25), deren Individualität aber noch sicherer festgestellt werden muss.

§. 361. Lecanorsäure, $C_{16}H_{14}O_7$. — Sie findet sich in verschiedenen zu den Gattungen Lecanora und Variolaria gehörenden Flech-

ten und wurde von Schunck 1842 entdeckt. (Vergl. Schunck, Ann. 41, 157; 54, 261; 61, 72. Rochleder und Heldt, Ann. 48, 1. Stenhouse, Ann. 68, 61; 70, 218. Strecker, Ann. 68, 113. Laurent und Gerhardt, Journ. f. prakt. Chem. 45, 304.) — Die Flechten werden mit Aether oder weingeistigem Ammoniak oder Kalkmilch ausgezogen, die mit den alkalischen Flüssigkeiten bereiteten Auszüge mit einer Säure gefällt und die Niederschläge aus erwärmtem (nicht kochendem) Weingeist umkrystallisirt. — Die Lecanorsäure krystallisirt in sternförmig vereinigten Nadeln, löst sich in 2500 Th. siedendem Wasser, in 180 Th. kaltem und 5,1 Th. siedendem Alkohol, in 80 Th. kaltem Aether und in Essigsäure, bei trockner Destillation bildet sich Orcin und ein empyreumatisches Oel. Sie löst sich leicht in Kalk- und Barytwasser und beim Kochen dieser Lösungen entsteht zuerst ein orsellinsaures Salz, dann Orcin und ein kohlensaures Salz:

$$\underset{\text{Lecanorsäure.}}{C_{16}H_{14}O_7} + H_2O = 2\underset{\text{Orsellinsäure.}}{C_8H_8O_4}; \quad \underset{\text{Orsellinsäure.}}{C_8H_8O_4} = CO_2 + \underset{\text{Orcin.}}{C_7H_8O_2}.$$

Die ammoniakalische Lösung färbt sich roth an der Luft; Chlorkalk färbt die Säure erst roth, dann gelb; Eisenchlorid bringt in der alkoholischen Lösung eine Purpurfarbe hervor. — Concentrirte Schwefelsäure zerlegt sie in der Wärme unter Bildung von Orcin, kochende Salpetersäure oxydirt sie zu Oxalsäure. — Beim Kochen der weingeistigen Lösung oder wenn durch dieselbe Salzsäure geleitet wird, entsteht Orsellinsäureäther.

Lecanorsaures Barium, $C_{16}H_{13}BaO_7$. — Durch die Lösung der Lecanorsäure in Barytwasser wird Kohlensäure geleitet und der Niederschlag mit Weingeist ausgekocht, welcher dann das Bariumsalz in kleinen sternförmig gruppirten Nadeln abscheidet. — Das Calciumsalz scheidet sich auf Zusatz von Chlorcalcium zur ammoniakalischen Lösung der Säure gelatinös ab.

Orsellinsäure, $C_8H_8O_4$ (Literatur vergl. Lecanorsäure; ferner Hesse, Ann. 117, 311). — Die neutrale Lösung der Lecanorsäure in Kalkwasser wird kurze Zeit gekocht und mit Salzsäure die Orsellinsäure gefällt; wird zu lange erhitzt, so zerlegt sich die Orsellinsäure weiter in Kohlensäure und Orcin. — Erythrin zerlegt sich beim Kochen mit wenig Natronlauge in Picroerythrin und Orsellinsäure.

Die Orsellinsäure scheidet sich aus Alkohol in farblosen krystallinischen Massen, aus Essigsäure in sternförmig gruppirten Nadeln ab, löst sich leichter in Wasser als die Lecanorsäure und ist auch in Aether löslich; die Lösung reagirt sauer und giebt mit Eisenchlorid eine purpurviolette Färbung, welche durch Säuren aufgehoben, durch Salmiak nicht verändert wird; die ammoniakalische Lösung röthet sich an der Luft und Chlorkalk färbt die Säure vorübergehend rothbraun oder violett. Die Orsellinsäure schmilzt bei 176^0 und zerfällt dabei unter heftigem Schäumen in Kohlensäure und Orcin. Brom wird ohne Gasentwickelung von der Orsellinsäure absorbirt, bei Anwendung überschüssigen Broms entsteht neben einer harzigen Substanz Tribromorcin.

Orsellinsaures Barium, $C_8H_7BaO_4$. — In Wasser und Alkohol leicht lösliche vierseitige Prismen, die sich bei 100^0 schon zersetzen.

Orsellinsäure-Methyläther, $C_8H_7(CH_3)O_4$, entsteht bei mehrstündigem Kochen der Lecanorsäure mit Holzgeist, krystallisirt

aus heissem Wasser in seideglänzenden Nadeln, verflüchtigt sich unzersetzt und ist in Wasser leichter löslich als der Aethyläther.

Orsellinsäure-Aethyläther, $C_8H_7(C_2H_5)O_4$. — Die mehrere Stunden gekochte weingeistige Lösung der Lecanorsäure scheidet beim Erkalten Krystalle dieses Aethers ab; Erythrin wird ebenso behandelt, die Lösung dann concentrirt und mit Wasser vermischt, worauf sich der Orsellinsäure-Aethyläther abscheidet. Er wird durch Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist oder Essigsäure und mit Thierkohle gereinigt. — Dünne Blättchen oder lange spröde Nadeln, kaum in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und den heissen Säuren löslich, bei 132° schmelzend, bei 127°,5 krystallinisch erstarrend und unzersetzt sublimirbar. Beim Kochen mit Kalkmilch bleibt er bei dem Ungelösten und kann demselben erst nach Zusatz von Salzsäure mit Weingeist entzogen werden. Die kalische Lösung bräunt sich an der Luft, die ammoniakalische nimmt eine rothe Färbung an und beim Kochen mit Alkalien entstehen Orcin und Kohlensäure. — Chlor in Wasser geleitet, auf welchem sich eine ätherische Lösung des Orsellinsäureäthers befindet, bis die Flüssigkeit stark nach Chlor riecht, liefert Bichlororsellinsäure-Aethyläther, $C_{10}H_{10}Cl_2O_4$, der aus heissem Alkohol in haarfeinen, seideglänzenden Prismen anschiesst, sich auch in Aether löst, bei 162° schmilzt und bei 159°,5 krystallinisch erstarrt. — Bibromorsellinsäure-Aethyläther, $C_{10}H_{10}Br_2O_4$, wird wie vorige Verbindung mit Brom dargestellt, bildet dünne Prismen, die bei 144° schmelzen und bei 138° erstarren, in alkoholischer Lösung sauer reagiren, bei anhaltendem Kochen mit Barytwasser kohlensaures Barium und eine kein Orcin enthaltende braune Flüssigkeit bilden und mit alkoholischer Bleizuckerlösung einen weissen amorphen Niederschlag, $C_{10}H_8Br_2Pb_2O_4$, geben.

Aus der bei Darstellung des Bibromorsellinsäure-Aethyläthers gewonnenen Mutterlauge erhält man citronengelbe, bei 136° schmelzende Prismen von derselben Zusammensetzung.

Der Orsellinsäureäther wird bei Behandlung mit concentrirter Salpetersäure, deren Einwirkung man bald durch Zusatz von Wasser unterbricht, in eine Verbindung $C_8H_{10}O_6$ verwandelt. Der aus der verdünnten salpetersauren Lösung nach einigen Tagen abgesetzte Niederschlag wird in Weingeist gelöst; es setzen sich aus dieser Lösung wieder nach einigen Tagen Krystalle ab, die man in heisser verdünnter Essigsäure aufnimmt und daraus in citronengelben Krystallen gewinnt; sie schmelzen bei etwa 60°, geben mit unterchlorigsaurem Natrium eine blutrothe Färbung und werden in alkoholischer, neutral reagirender Lösung von Eisenchlorid braunroth gefärbt (Hesse). — Die wässrige Lösung des Orsellinsäureäthers giebt nach mehrstündigem Stehen an der Luft und Verdunsten im Vacuum eine halbflüssige, braunrothe Masse, die sich nach mehreren Monaten an der Luft in eine wenig gefärbte krystallinische Masse verwandelt, Telerythrine, $C_8H_8O_7$ (?); es ist leicht in Wasser, wenig in Alkohol, nicht in Aether löslich, reagirt neutral, fällt basisch essigsaures Blei und färbt sich in ammoniakalischer Lösung allmälig weinroth (Kane, Ann. 39, 36).

§. 362. Parellsäure, $C_9H_6O_4$ (?). — Nach Schunck (Ann. 54, 274) kommt sie zuweilen mit der Lecanorsäure in der Lecanora Parella vor. — Der weingeistige Auszug der Flechte wird einige Zeit gekocht, verdunstet, mit kochendem Wasser dem Rückstande Orsellinsäureäther entzogen und die ungelöst bleibende Parellsäure aus Alkohol umkrystallisirt. — Man kann

auch die Lösung beider Säuren mit Barytwasser behandeln, sogleich die Lösung von lecanorsaurem Barium abfiltriren und das ungelöst bleibende parellsaure Barium mit Salzsäure zerlegen. — Beim langsamen Verdunsten einer alkoholischen Lösung bilden sich kleine, schwere, stark glänzende Krystalle, ($C_9H_6O_4 + H_2O$), beim Abkühlen der heiss gesättigten Lösung weisse, sternförmig gruppirte Nadeln ($2[C_9H_6O_4] + H_2O$), in Aether sind sie leicht, in heissem Wasser schwer löslich; sie verlieren bei 100° das Krystallwasser, schmelzen in höherer Temperatur und liefern dann ein Oel, das oft krystallinisch erstarrt. Die alkoholische Lösung schmeckt bitter, reagirt sauer und ändert sich nicht bei anhaltendem Kochen; die wässrige Lösung färbt sich bei anhaltendem Kochen gelb und lässt beim Verdunsten eine gelbe, nicht krystallisirbare Substanz. In Alkalien schwillt die Parellsäure auf, löst sich allmälig und wird durch Säuren wieder gefällt; kocht man die kalische Lösung einige Zeit, so scheiden Säuren keine Parellsäure mehr ab, aber nach längerer Zeit bilden sich kleine glänzende Krystalle, die in kochendem Wasser erst schmelzen, darauf sich lösen und auch in Weingeist löslich sind. Gegen Barytwasser verhält sich die Parellsäure ähnlich. — Die ammoniakalische Lösung liefert beim Verdunsten unveränderte Parellsäure und auf Zusatz von Chlorbarium kleine Nadeln von parellsaurem Barium, welches in warmem Barytwasser löslich ist und beim Kochen der Lösung kohlensaures Barium abscheidet.

§. 363. Erythrin, $C_{28}H_{30}O_{14} + 2H_2O$. — Es wurde von Heeren (Schweigg. Journ. 59, 313) in Roccella tinctoria (var. fuciformis) entdeckt und von Kane (Ann. 39, 25), Schunck (Ann. 61, 69), Stenhouse (Ann. 68, 72) und Hesse (Ann. 117, 304) untersucht. — Die Flechte wird mit kalter Kalkmilch ausgezogen, durch die gelbe Lösung rasch Kohlensäure geleitet, der Niederschlag mit Alkohol gelinde erwärmt und die Lösung nach der Behandlung mit Thierkohle und Filtration mit so viel heissem Wasser versetzt, dass eine bleibende Trübung entsteht; beim Erkalten scheidet sich das Erythrin dann fast vollständig ab. — Das Erythrin besteht aus weissen, kugeligen Massen, die sich in 240 Th. kochendem Wasser, leicht in Alkohol, ziemlich schwer in Aether lösen, bei 100° das Krystallwasser verlieren, bei 137° schmelzen und wieder krystallinisch erstarren, etwas über 200° sich bräunen und geringe Mengen Kohlensäure entwickeln. Die alkoholische Lösung reagirt neutral, färbt sich mit wenig Eisenchlorid purpurviolett und giebt mit basisch essigsaurem Blei einen Niederschlag. Aus der Magnesialösung des Erythrins fällt Bleizucker amorphes $C_{28}H_{26}Pb_4O_{14} + 2H_2O$. In concentrirter Schwefelsäure ist das Erythrin löslich und wird durch Wasser wieder unverändert gefällt, auch in concentrirter Salzsäure oder Salpetersäure löst es sich auf; die Lösung in kalt gehaltener Salpetersäure giebt auf Zusatz von Wasser einen gelben, in Alkohol löslichen Niederschlag, beim Erhitzen der salpetersauren Lösung bildet sich Oxalsäure.

Das Erythrin zerlegt sich beim Kochen mit Wasser, Weingeist und Alkalien nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Erythrin.}}{C_{28}H_{30}O_{14}} + H_2O = \underset{\text{Picroerythrin.}}{C_{12}H_{16}O_7} + \underset{\text{Orsellinsäure.}}{2C_8H_8O_4}.$$

Bei Anwendung von Alkohol bildet sich sogleich Orsellinsäureäther. — In kalter Natronlauge löst sich das Erythrin leicht und wird nach einigen Minuten durch Kohlensäure unverändert wieder gefällt; das in Wasser suspendirte Erythrin bildet beim Anrühren mit Kalk oder Magnesia alkalisch reagirende Flüssigkeiten, die von Kohlensäure vollständig ausgefällt werden, nach einigen Tagen aber auf Zusatz von Salzsäure kein Erythrin mehr abscheiden und sich in kurzer Zeit beim Erhitzen auf 80° zersetzen. — Erhitzt man die Erythrinkalklösung nur so lange, bis sich kohlensaures Calcium (von der Zersetzung der Orsellinsäure herrührend) anfängt auszuscheiden, oder löst man feuchtes Erythrin in wenig warmer Natronlauge, so fällen Säuren ein Erythrin, welches im Aeussern und der Zusammensetzung vollkommen dem oben beschriebenen Erythrin gleicht, auch bei 137° schmilzt, aber bei dieser Temperatur sich schon unter starker Kohlensäureentwickelung zersetzt; dieselbe Modification des Erythrins entsteht beim Umkrystallisiren desselben aus heisser verdünnter Salzsäure.

Brom zu dem mit wasserhaltigem Aether übergossenen Erythrin gefügt bildet Quadribromerythrin, $C_{28}H_{26}Br_4O_{14} + 2H_2O$, das weisse kugelige Krystallaggregate bildet; es löst sich wenig in kaltem Aether, mehr in Weingeist, kaum in Wasser, verliert bei 100° das Krystallwasser, wird etwas darüber weich und ist bei 139° geschmolzen; die alkoholische Lösung reagirt sauer, giebt mit Bleizucker einen Niederschlag und wird von Eisenchlorid purpurviolett gefärbt. Kochender Alkohol zerlegt es ziemlich schnell in gebromtes Picroerythrin und gebromten Orsellinsäureäther.

Picroerythrin, $C_{12}H_{16}O_7 + H_2O$. — Es wurde im unreinen Zustande von Heeren (Erythrinbitter) und Kane (Amarythrin) beschrieben, reiner dargestellt und untersucht von Schunck (Ann. 61, 75), Stenhouse (Ann. 68, 76) und Hesse (Ann. 117, 320). — Dieses Zersetzungsproduct des Erythrins erhält man am leichtesten daraus durch Kochen mit Alkohol, Verdampfen des Alkohols, Vermischen des Rückstandes mit Wasser zur Fällung des Orsellinsäureäthers und Abdampfen der von diesem getrennten Mutterlauge im Wasserbad; die nach einiger Zeit krystallinisch erstarrte Masse wird zwischen Papier gepresst, mit Aether geschüttelt und das darin Unlösliche aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. — Das Picroerythrin bildet sternförmig gruppirte Nadeln, die an der Luft verwittern oder haufenförmige Krystallmassen, die wasserfrei sind; es löst sich leicht in heissem Wasser und in Alkohol, wenig in Aether, schmilzt bei 158° und erstarrt wieder krystallinisch. Die wässrige Lösung reagirt sauer, ist optisch unwirksam, giebt mit ammoniakalischer Bleizuckerlösung einen amorphen Niederschlag, reducirt nicht die Fehling'sche Kupferlösung und giebt mit Eisenchlorid eine purpurviolette Färbung, die von Säure aber nicht von Salmiak aufgehoben wird. Die ammoniakalische Lösung färbt sich roth an der Luft.

Das Picroerythrin zerlegt sich beim Kochen mit Barytwasser nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Picroerythrin.}}{C_{12}H_{16}O_7} + H_2O = \underset{\text{Orcin.}}{C_7H_8O_2} + CO_2 + \underset{\text{Erythromannit (§. 296).}}{C_4H_{10}O_4}.$$

Emulsin bewirkt bei 40° diese Zersetzung nicht; Kalihydrat entwickelt bei 240° Wasserstoff und im Rückstande finden sich Essigsäure, Kohlensäure, Orcin und geringe Mengen eines Harzes. Brom verwandelt das mit Aether übergossene Picroerythrin in Bibrompicroerythrin, $C_{12}H_{14}Br_2O_7$, ein blassgelber Firniss, leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in kochendem Wasser und daraus beim Erkalten in kleinen Oeltröpfchen sich abscheidend; es wird beim Erhitzen dünnflüssig, schmeckt pfefferartig, röthet Lackmus, giebt mit alkoholischer Bleizuckerlösung einen gelblichweissen Niederschlag und wird durch Eisenchlorid purpurviolett gefärbt. — Beim Kochen mit Kalkhydrat wird es zersetzt.

§. 364. Evernsäure, $C_{17}H_{16}O_7$. — Von Stenhouse (Ann. 68, 83) und Hesse (Ann. 117, 297) aus der Evernia prunastri dargestellt. — Die Flechte wird mit Kalkmilch ausgezogen, der gelbe filtrirte Auszug mit Salzsäure gefällt und der Niederschlag entweder mit heissem verdünntem Alkohol ausgezogen oder nach dem Trocknen mit Aether behandelt; gereinigt wird die Evernsäure, welche beim Verdunsten dieser Auszüge zurückbleibt, durch Umkrystallisiren aus warmem Weingeist unter Zusatz von Thierkohle. — Die Evernsäure bildet weisse, kugelige Krystallaggregate, die bei etwa 164° schmelzen, bei trockner Destillation Orcin und empyreumatische Oele liefern, sich leicht in Alkohol und Aether, wenig in kaltem Wasser lösen. Die ammoniakalische Lösung der Evernsäure röthet sich an der Luft. Beim Kochen mit Alkalien zerlegt sie sich in Everninsäure, Orcin und Kohlensäure:

$$\underset{\text{Evernsäure.}}{C_{17}H_{16}O_7} + H_2O = \underset{\text{Everninsäure.}}{C_9H_{10}O_4} + \underset{\text{Orcin.}}{C_7H_8O_2} + CO_2.$$

Beim Kochen mit absolutem Alkohol bilden sich Everninsäureäther, Orcin und ein gelbes Harz.

Evernsaures Kalium, $C_{17}H_{15}KO_7$, wird in kleinen seideglänzenden Nadeln erhalten, wenn man durch die Lösung der Evernsäure in überschüssigem Kali Kohlensäure leitet.

Evernsaures Barium, $2(C_{17}H_{15}BaO_7) + H_2O$. — Die Säure wird mit Barytwasser zerrieben, Kohlensäure durch die Lösung geleitet und der Niederschlag mit warmem verdünntem Alkohol ausgezogen; die Lösung liefert beim Verdunsten über Schwefelsäure kleine, schwere Krystallaggregate.

Everninsäure, $C_9H_{10}O_4$ (Stenhouse, Hesse l. c.). — Die an Evernsäure reiche Flechte wird mit Wasser ausgekocht, der Auszug auf ein kleines Volum verdunstet, filtrirt und mit Salzsäure vermischt: die abgeschiedene Everninsäure kann durch Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist unter Zusatz von Thierkohle gereinigt werden. — Sie kann auch durch Kochen der Evernsäure mit Barytwasser und Fällen des Filtrats mit Essigsäure gewonnen werden. — Die Everninsäure bildet der Benzoesäure ähnliche Krystalle, schmilzt bei 157°, liefert in höherer Temperatur ein farbloses Sublimat, löst sich leicht in Alkohol, Aether und kochendem Wasser, weniger leicht in Benzol und kaum in kaltem Wasser; die wässrige Lösung reagirt sauer und wird von Eisenchlorid violett gefärbt. — Concentrirte Schwefelsäure löst die Everninsäure leicht. Die ammoniakalische Lösung der Säure röthet sich an der Luft. — Ever-

ninsaures Barium, $C_9H_9BaO_4 + H_2O$. Durch die mit Barytwasser gekochte Lösung der Evernsäure wird Kohlensäure geleitet, das Filtrat verdunstet, der Rückstand mit Aether von Orcin befreit und das Ungelöste aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt; lange, vierseitige, fächerförmig vereinigte Prismen. — Everninsaures Silber, $C_9H_9AgO_4$, ist ein weisser Niederschlag.

Everninsäure-Aethyläther, $C_9H_9(C_2H_5)O_4$. — Evernsäure wird 8 bis 10 Stunden mit absolutem Alkohol gekocht, die Lösung verdunstet, der Rückstand mit kaltem Wasser vom Orcin befreit und der Everninsäureäther durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist mit Thierkohle von einer harzigen Materie gereinigt. — Er krystallisirt in langen farblosen Prismen, die leicht in Alkohol und Aether, nicht in Wasser löslich sind, bei 56° schmelzen, sich nicht in Ammoniak, leicht in Kali lösen.

Concentrirte Salpetersäure löst die Everninsäure in gelinder Wärme mit bräunlichgelber Farbe unter Bildung von Oxalsäure und einer neuen Säure, Evernitinsäure, $C_9H_9(NO_2)_3O_2$ (?). Man vermischt nach erfolgter Lösung die Säure mit kaltem Wasser, bringt nach der Neutralisation mit Soda im Wasserbade zur Trockne, kocht mit Alkohol aus, entfernt aus dem Filtrat den Alkohol durch Destillation, filtrirt nach einiger Zeit von einer abgeschiedenen amorphen Substanz und versetzt mit Salpetersäure; es setzen sich bald blassgelbe, der Styphninsäure gleichende Krystalle der Evernitinsäure ab. — Blassgelbe, lange, haarfeine Prismen, die sich etwa in 1000 Th. Wasser von 25°, mehr in kochendem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und den Alkalien lösen, beim Erhitzen schmelzen und bei schnellem Erhitzen verpuffen. Aus der heissen wässrigen Lösung scheidet sich die Säure in bald erstarrenden Oeltropfen ab; die kalte wässrige Lösung schmeckt adstringirend, reagirt aber nicht sauer. — Das Kaliumsalz, $C_9H_7K_2(NO_2)_3O_2 + 2H_2O$, bildet orangerothe Nadeln, die sich in Wasser und Alkohol mit gelber Farbe lösen, beim Erhitzen heftig verpuffen und mit neutralem und basisch essigsaurem Blei gelbe Niederschläge geben. — Das Bariumsalz bildet ziemlich lösliche, bräunlichgelbe Nadeln.

Gyrophorsäure. — In der Lecanora tartarea und Gyrophora pustulata wurde von Stenhouse (Ann. 70, 218) auf bekannte Weise (Ausziehen mit Kalkwasser, Fällen mit Salzsäure, Umkrystallisiren aus warmem Weingeist) eine mit der Evernsäure gleich zusammengesetzte Säure abgeschieden, die wahrscheinlich (Gerhardt, Traité 3, 808) mit letzterer identisch ist. — Kleine, weisse, farblose Krystalle, kaum in Wasser, schwer in Alkohol und Aether, kaum in kaltem wässrigem Ammoniak löslich und beim Stehen mit Ammoniak an der Luft eine rothe Färbung gebend; die alkoholische Lösung reagirt nicht auf Lackmus und wird bei Zusatz der geringsten Menge eines Alkalis alkalisch. Beim Kochen mit einem Ueberschuss an Alkali entstehen Kohlensäure und Orcin, mit weniger Alkali eine intermediäre Säure (Everninsäure?) und mit Alkohol ein Aether dieser Säure.

§. 365. Usninsäure, $C_{18}H_{18}O_7$. — Sie wurde 1843 von Knop (Ann. 49, 103) in Usnea florida, U. hirta, U. plicata, von Rochleder und Heldt (Ann. 48, 1) in Usnea barbata, Cladonia rangiferina, Parmelia furfuracea, Ramalina calicaris entdeckt. Nach Stenhouse (Ann. 68, 97) findet sie sich auch neben der Evernsäure in Evernia Prunastri und einigen Ramalinaarten und das von Thomson (Ann. 53, 252) aus der Parmelia parietina dargestellte Parietin scheint nur Usninsäure zu sein; zuletzt ist sie von Hesse (Ann. 117, 343) untersucht. Eine der genannten Flechten wird mit Aether extrahirt, oder mit Kalkmilch ausgezogen und der Auszug mit Salzsäure versetzt, der Niederschlag mit Alkohol ausgezogen und das darin Unlösliche in kochender Essigsäure gelöst, woraus sich beim Erkalten die Usninsäure abscheidet. — Dünne schwefelgelbe Nadeln, die aus der Ramalina calicaris gewonnen bei 203° (α-Usninsäure,

Hesse), aus der Cladonia rangiferina erhalten bei 175° schmelzen (β-Usninsäure, Hesse); in höherer Temperatur treten Betaorcin und ein empyreumatisches Oel auf. Die Usninsäure wird nicht von Wasser befeuchtet, löst sich wenig in heissem gewöhnlichem Alkohol, leicht in kochendem Aether und Terpentinöl, diese Lösungen werden von Eisenchlorid und unterchlorigsaurem Natrium nicht gefärbt; sie wird von concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe gelöst, von heisser Salpetersäure in ein gelbes Harz verwandelt. Alkalien lösen die Usninsäure leicht und bei überschüssigem Alkali färben sich die Lösungen an der Luft zuerst carmoisinroth, zuletzt schwarz und unter den Zersetzungsproducten findet sich Betaorcin.

Usninsaures Kalium, $C_{18}H_{17}KO_7 + 3H_2O$; es scheidet sich aus der heiss gesättigten Lösung der Usninsäure in kohlensaurem Kalium ab und bildet nach dem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol weisse Krystallblätter, die bei 130° das Krystallwasser verlieren. — Usninsaures Barium, $C_{18}H_{17}BaO_7 + H_2O$ (?). Aus Weingeist setzt es sich beim Verdunsten in gelblichweissen Krystallkrusten, aus heissem Wasser scheidet es sich beim Erkalten in weissen, seideglänzenden Nadeln mit mehr Krystallwasser ab. — Usninsaures Kupfer, $C_{18}H_{17}CuO_7$, ist ein grüner Niederschlag.

§. 366. Chrysophansäure, $C_{14}H_{10}O_4$. — Sie findet sich im Rhabarber und wurde daraus zuerst im reinen Zustande von Schlossberger und Döpping (Ann. 50, 215) dargestellt; ferner wurde sie aus der Parmelia parietina von Rochleder und Heldt (Ann. 48, 12) gewonnen und die Identität derselben mit dem Rumicin (aus der Wurzel von Rumex obtusifolius) von Thann (Ann. 107, 324) nachgewiesen. — Gepulverter Rhabarber wird mit Weingeist (80 Proc.) extrahirt, der Auszug verdunstet, der Rückstand mit wenig Alkohol wieder ausgezogen und aus der Lösung mit Aether ein Harz gefällt; die beim Verdunsten der Lösung anschiessende Chrysophansäure wird durch Umkrystallisiren aus heissem absolutem Alkohol gereinigt. — Die gepulverte Rhabarberwurzel (auch die, welche schon zur Darstellung der Rhabarbertinctur gedient hat) wird mit Benzol ausgezogen und der beim Abdestilliren des Benzols bleibende Rückstand mehrere Mal aus demselben Lösungsmittel oder Alkohol umkrystallisirt (H. Müller und Warren de la Rue, Journ. f. prakt. Chem. 73, 443). — Die Parmelia parietina wird in der Kälte mit alkoholischer Kalilösung behandelt, das Filtrat mit Essigsäure gefällt, der Niederschlag nach dem Waschen mit Wasser wieder in alkoholischer Kalilösung aufgenommen, mit Salzsäure gefällt und aus kochendem absolutem Alkohol umkrystallisirt. — Die Chrysophansäure krystallisirt in goldgelben, metallisch glänzenden, sternförmig gruppirten Nadeln oder sechsseitigen Blättchen, die sich kaum in Wasser, in 224 Th. kochendem, 1125 Th. kaltem Alkohol, leicht in Aether, Benzol und krystallisirbarer Essigsäure lösen, bei 162° schmelzen und in höherer Temperatur theilweise sublimiren. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich ohne Zersetzung und wird durch Wasser wieder gefällt, verdünnte Salpetersäure scheint ohne Einwirkung, concentrirte verwandelt sie in eine rothe Materie, Alkalien lösen sie mit schön rother Farbe und die Lösungen färben sich beim Abdampfen blau, beim Schmelzen mit Kalihydrat entwickelt sich Wasserstoff und Säuren entwickeln einen stinkenden Geruch (Valeriansäure und Capronsäure?) aus der Schmelze. Die rothe kalische Lösung der Chrysophansäure mit Traubenzucker in einem verschlossenen

Gefässe stehen gelassen färbt sich bräunlichgelb und der etwa vorhandene Niederschlag löst sich auf; beim Stehen an der Luft bilden sich die ursprüngliche Färbung und der Niederschlag wieder. — Die Verbindungen mit Barium und Blei werden schon durch die Kohlensäure der Luft zersetzt. Beim Vermischen weingeistiger Lösungen der Chrysophansäure und des basisch essigsauren Bleies entsteht ein weisser Niederschlag, der sich beim Kochen löst unter Abscheidung carmoisinrother, leicht veränderlicher Flocken.

Nach H. Müller und Warren de la Rue (l. c.) zieht Benzol aus der Rhabarberwurzel zugleich mit der Chrysophansäure eine Substanz, Emodin ($C_{40}H_{30}O_{13}$?), die aus heisser krystallisirbarer Essigsäure in langen, spröden, orangefarbenen bis rothen, concentrisch gruppirten Prismen krystallisirt, in Benzol schwerer, in Alkohol und Essigsäure leichter löslich ist, als die Chrysophansäure, erst über 250° schmilzt und dabei in geringer Menge sublimirt.

§. 367. **Vulpinsäure**, $C_{19}H_{14}O_5$. — Sie findet sich in Cetraria vulpina (Möller und Strecker, Ann. 113, 56). — Man übergiesst 1 Th. der Flechte mit 20 Th. lauwarmem Wasser, fügt etwas Kalkmilch hinzu, colirt nach 6 Stunden und behandelt den Rückstand noch einmal mit der halben Menge Kalkmilch; die vereinigten Auszüge fällt man mit Salzsäure, wäscht den wesentlich aus Vulpinsäure bestehenden Niederschlag mit kaltem Wasser und reinigt sie durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser oder Aether. — Die Vulpinsäure krystallisirt aus heisser ätherischer Lösung beim Erkalten in gelben Nadeln, beim freiwilligen Verdunsten in grösseren, gut ausgebildeten Krystallen, löst sich nicht in Wasser, wenig in kochendem Weingeist, leichter in Aether und besonders in Chloroform, schmilzt über 100°, erstarrt beim Erkalten wieder krystallinisch und zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen unter Bildung eines gelben Rauchs, der sich theils als gelbes Pulver, theils in braunen Tropfen absetzt. Die Salze der Vulpinsäure mit den Alkalien und alkalischen Erden sind löslich und krystallinisch, die der schweren Metalle Niederschläge. — Vulpinsaures Kalium, $C_{19}H_{13}KO_5 + H_2O$. Hellgelbe, nadelförmige, in Wasser und Alkohol ziemlich schwer lösliche Krystalle. — Vulpinsaures Barium, $2(C_{19}H_{13}BaO_5) + 7H_2O$, krystallisirt aus Wasser in hellgelben Nadeln. — Vulpinsaures Silber, $C_{19}H_{13}AgO_5$, ist ein gelber Niederschlag, den salpetersaures Silber in der Lösung des Kaliumsalzes hervorbringt.

Die Vulpinsäure zerlegt sich beim Kochen mit Barythydrat in Oxalsäure, α-Toluylsäure und Holzgeist:

$$C_{19}H_{14}O_5 + 4H_2O = \underset{\text{Oxalsäure.}}{C_2H_2O_4} + \underset{\alpha\text{-Toluylsäure.}}{2C_8H_8O_2} + \underset{\text{Holzgeist.}}{CH_4O}.$$

Beim Kochen mit verdünnter Kalilauge tritt Zerlegung nach der folgenden Gleichung ein:

$$C_{19}H_{14}O_5 + 3H_2O = \underset{\text{Oxatolylsäure.}}{C_{16}H_{16}O_3} + \underset{\text{Holzgeist.}}{CH_4O} + \underset{\text{Kohlensäure.}}{2CO_2}.$$

§. 368. **Cetrarsäure**, $C_{18}H_{16}O_8$(?). Von Knop und Schnedermann (Ann. 55, 156) untersucht. Sie findet sich im isländischen Moos (Cetraria islandica). — Die zerschnittene Flechte wird mit starkem

Weingeist übergossen, so dass sie gut benetzt ist, und auf 1 Kilogr. Weingeist 15 Gr. Potasche zugefügt; es wird $1/2$ Stunde gekocht, siedendheiss colirt, Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction und das vier- bis fünffache Volum Wasser zugesetzt; der sich abscheidende Niederschlag wird nach dem Auswaschen und Trocknen mit dem acht- bis zehnfachen Gewicht Weingeist (42 bis 45 Proc.) ausgekocht und siedendheiss filtrirt, worauf sich aus dem Filtrat beim Erkalten viel Lichenstearinsäure in kleinen Tafeln abscheidet und das Auskochen des Rückstandes noch mehrmals wiederholt, bis das Herauskrystallisirende nicht mehr aus diesen Tafeln besteht; der Rückstand wird mit Aether, dem etwas flüchtiges Oel zugesetzt ist, ausgewaschen, in heissem concentrirtem Alkohol gelöst und die beim Erkalten herauskrystallisirende Cetrarsäure durch Behandlung mit Thierkohle und Ueberführung in das Kaliumsalz gereinigt. — Die Cetrarsäure bildet haarfeine, glänzendweisse Nadeln, schmeckt rein bitter, ist nicht ohne Zersetzung schmelzbar, löst sich nicht in Wasser, wenig in Aether, den flüchtigen Oelen und kaltem Weingeist, leicht in heissem concentrirtem Weingeist. In Alkalien löst sie sich mit rein gelber Farbe, welche beim Stehen an der Luft in Braun übergeht. Concentrirte Schwefelsäure löst sie langsam mit rother Farbe und Wasser fällt eine humusartige Substanz; Salzsäure färbt sie blau und löst eine geringe Menge; Salpetersäure verwandelt sie in Oxalsäure und ein gelbes Harz. — Die Cetrarsäure zersetzt die kohlensauren Alkalien; ihre Salze sind gelb gefärbt, schmecken unerträglich bitter, sind in Wasser und Alkohol löslich und zersetzen sich beim Verdunsten ihrer Lösungen, sogar wenn dieses im Vacuum geschieht; auf Zusatz von nur halb so viel Salzsäure, als zur vollständigen Zersetzung des Salzes erforderlich, scheiden sich saure Salze in gelatinöser Form ab, die sich beim Trocknen an der Luft nicht bräunen. Die alkoholische Lösung des sauren Kaliumsalzes färbt sich mit Eisenchlorid blutroth und giebt einen rothen Niederschlag. — Cetrarsaures Ammonium ist ein gelbes Pulver, das sich beim Behandeln der Säure mit trocknem Ammoniakgas bildet und in dessen wässriger Lösung mit essigsaurem Blei ein gelber flockiger Niederschlag, $C_{18}H_{14}Pb_2O_8$, entsteht.

Lichenstearinsäure, $C_{14}H_{24}O_3$. — Sie findet sich mit Cetrarsäure im isländischen Moos (Knop und Schnedermann l. c.) und wird durch Auflösen in heissem rectificirtem Steinöl und Umkrystallisiren des beim Erkalten entstehenden Niederschlags aus Alkohol gereinigt (siehe Cetrarsäure).

Sie besteht aus perlmutterglänzenden, feinen Krystallblättchen, schmeckt ranzig kratzend, löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, den flüchtigen und fetten Oelen, schmilzt bei etwa 120° zu einem gelblichen Liquidum, das beim Erkalten krystallinisch erstarrt, und zersetzt sich in höherer Temperatur. — Sie löst sich mit Leichtigkeit in Alkalien und bildet damit schäumende, an der Luft sich nicht bräunende Lösungen. — Lichenstearinsaures Ammonium scheidet sich aus der Lösung der Säuren in heissem Ammoniak beim Erkalten als gelatinöse, aus mikroskopischen Prismen bestehende Masse ab. — Lichenstearinsaures Kalium setzt sich aus Alkohol als weisses, undeutlich krystallinisches Pulver ab. — Lichenstearinsaures Barium, $C_{14}H_{23}BaO_3$, ist ein grauweisser, in kochendem Wasser zusammenbackender Niederschlag. — Lichenstearinsaures Blei, $C_{14}H_{23}PbO_3$, ist ein weisser, flockiger Niederschlag, der beim Kochen mit der Flüssigkeit wie ein Bleipflaster erweicht.

§. 369. Picrolichenin ($C_6H_{10}O_3$?). — Es findet sich in der Variolaria amara (Alms, Ann. 1, 63. Vogel, Journ. f. prakt. Chem. 72, 272). — Die gepulverte Flechte wird mit Weingeist digerirt, der Auszug zur Extractdicke eingedampft, die nach 14 Tagen abgeschiedene Krystallmasse mit schwacher Kalilauge angerührt und nach dem Absetzen aus Weingeist umkrystallisirt. — Kleine glänzende Rhombenoktaeder, die sehr bitter schmecken, sich nicht in kaltem, wenig in kochendem Wasser, leicht in Weingeist, Aether, Schwefelkohlenstoff, den flüchtigen und fetten Oelen lösen, bei etwa der Schmelztemperatur des Schwefels schmelzen, beim Erkalten zu einer durchsichtigen spröden Masse erstarren und sich in höherer Temperatur zersetzen. — Das Picrolichenin wird von concentrirter Schwefelsäure gelöst, von Wasser wieder abgeschieden. Es reagirt sauer. Mit Ammoniakflüssigkeit in einem verschlossenen Gefässe übergossen wird es erst klebrig, löst sich in einigen Minuten zu einer safrangelben Flüssigkeit, die nach einigen Stunden gelbe, büschelförmig gruppirte, beim Trocknen verwitternde Krystalle absetzt; sie schmecken nicht mehr bitter und schmelzen bei 50^0 zu einem Harz. Kali löst das Picrolichenin schnell zu einer weinrothen bald braunrothen Flüssigkeit, die beim Eintrocknen eine braune in Wasser und Weingeist lösliche Masse hinterlässt.

Chinongruppe.

§. 370. Zu dieser Gruppe gehören das Chinon, $C_6H_4O_2$, und Hydrochinon, $C_6H_6O_2$ (sowie das homologe Thymoil, $C_{12}H_{16}O_2$, und Thymoilol, $C_{12}H_{18}O_2$), und die Chinasäure, $C_7H_{12}O_6$, mit ihren Derivaten. Obgleich schon verschiedene Versuche gemacht sind rationelle Formeln für dieselben aufzustellen (Gerhardt, Traité 3, 131. Strecker, Ann. 107, 232. Hesse, Ann. 114, 329), so können wir doch noch keineswegs ihre Metamorphosen ungezwungen erklären und den Parallelismus mit anderen besser untersuchten Reihen nachweisen.

Nehmen wir in dem Hydrochinon ein zweiatomiges Radical, $C_6\overset{''}{H}_4O$, an, so könnte Hydrochinon ein Alkohol, Chinon der dazu gehörige Aldehyd und Bichlorchinonsäure das Chlorsubstitut der von diesem Aldehyd sich ableitenden Säure (Chinonsäure) sein:

$$\left.\begin{matrix} H \\ C_6\overset{''}{H}_4O \\ H \end{matrix}\right\} O\,; \qquad C_6\overset{''}{H}_4O, O\,; \qquad \left.\begin{matrix} C_6\overset{''}{H}_2O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2.$$

Hydrochinon. Chinon. Chinonsäure.

Einige andere Verbindungen könnten mit Annahme desselben Radicals die folgenden Formeln erhalten:

$$\left.\begin{matrix} H \\ \overset{''}{C}O \\ C_6\overset{''}{H}_4O \\ H \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O; \\ O \end{matrix} \qquad \left.\begin{matrix} H \\ \overset{''}{S}O_2 \\ \overset{''}{S}O_2 \\ C_6\overset{''}{H}_4O \\ H \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O \\ O\,; \\ O \end{matrix} \qquad \left.\begin{matrix} H \\ \overset{''}{S}O_2 \\ \overset{''}{S}O_2 \\ C_6H_2\overset{''}{C}l_2O \\ H \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O \\ O. \\ O \end{matrix}$$

Carbohydrochinonsäure. Bisulfohydrochinonsäure. Bisulfobichlorhydrochinonsäure.

Die Formulirung der Chinasäure ist nach der Annahme möglich, dass C_6H_4O auch ein achtatomiges Radical (wie C_3H_5 ein- und dreiatomig in den Acryl- und Glycerilverbindungen) ist, welche Basität auch bei der Berechnung aus den Elementen sich ergiebt: $C_6(14) - H_4O(6) = 8$.

$$\left.\begin{matrix} H_5 \\ H_5 \\ H_4 \\ H_4 \end{matrix}\right\} O_4 \; ; \quad \left.\begin{matrix} H_4 \\ \overset{\prime\prime}{C}O \\ \text{VIII} \\ C_6H_4O \\ H_4 \end{matrix}\right\} O_4 \; ; \quad \left.\begin{matrix} H_4 \\ \overset{\prime\prime}{C}O \\ \text{VIII} \\ C_6H_4O \\ Pb_4 \end{matrix}\right\} O_4 .$$

Typus. Chinasäure. Chinasaures Blei.

Interessanter, als diese jetzt noch jedes sicheren Bodens entbehrenden Speculationen, sind die Beziehungen, welche zwischen dieser Gruppe und anderen zum Theil schon beschriebenen, zum Theil erst später kommenden Verbindungen bestehen.

Isomer sind Hydrochinon und Brenzcatechin und treten bei der Destillation sehr ähnlicher, ja sogar derselben Verbindung auf; Protocatechusäure und Carbohydrochinonsäure zerlegen sich bei der Destillation in Kohlensäure und Brenzcatechin oder Hydrochinon; chinasaures Barium liefert bei trockner Destillation Brenzcatechin und Hydrochinon gleichzeitig. Eine bemerkenswerthe Analogie zeigen die folgenden, $7\,C$ enthaltenden Säuren in höherer Temperatur:

$$C_7H_6O_2 = CO_2 + C_6H_6$$
Benzoesäure. Benzol.

$$C_7H_6O_3 = CO_2 + C_6H_6O$$
Salicylsäure. Phenylalkohol.

$$C_7H_6O_4 = CO_2 + C_6H_6O_2$$
Carbohydrochinonsäure. Hydrochinon.

$$C_7H_6O_5 = CO_2 + C_6H_6O_3$$
Gallussäure. Pyrogallussäure.

Das Saligenin, $C_7H_8O_2$, und Hydrochinon, $C_6H_6O_2$, könnten ihrer Zusammensetzung nach homolog sein, es zeigen sich jedoch, trotz grosser Aehnlichkeit in einigen Verhältnissen, so grosse Unterschiede in anderen, dass die Homologie nicht wahrscheinlich ist. Entsprechende Derivate beider Verbindungen sind:

Hydrochinonreihe.		Saligeninreihe.	
Arbutin	$C_{12}H_{16}O_7$.	Salicin	$C_{13}H_{18}O_7$.
Hydrochinon	$C_6H_6O_2$.	Saligenin	$C_7H_8O_2$.
Chlorhydrochinon	$C_6H_5ClO_2$.	Chlorsaligenin	$C_7H_7ClO_2$.
Chinon	$C_6H_4O_2$.	Salicylige Säure	$C_7H_6O_2$.
Chlorchinon	$C_6H_3ClO_2$.	Chlorsalicylige Säure	$C_7H_5ClO_2$.

Auf den möglicher Weise stattfindenden Zusammenhang zwischen Chinasäure und Chinagerbsäure ist schon bei dieser hingewiesen.

§. 371. Chinasäure, $C_7H_{12}O_6$. — Die Chinasäure wurde 1790 von Hofmann entdeckt, später von Vauquelin, Henry und Plisson, Baup (Ann. 6, 1), Liebig (Ann. 6, 14), Woskressensky (Ann. 27, 257), Hesse (Ann. 110, 333), Clemm (Ann. 110, 345) und Zwenger und Siebert (Ann. Supplement 1861, 1, 77) untersucht. — Die Chinasäure findet sich in den Chinarinden (auch in der Chinovarinde. Hlasiwetz, Ann. 79, 144), dem Heidelbeerenkraute (Vaccinium Myrtillus) (Zwenger, Ann. 115, 108), in den Kaffeebohnen (Zwenger und Siebert

l. c.) und wahrscheinlich in allen den Pflanzen, deren Extract bei der Destillation mit Braunstein und Schwefelsäure Chinon liefert.

Die Chinarinde wird mit kaltem Wasser ausgezogen, der Auszug zur Fällung der Alkaloide mit wenig und das Filtrat zur Fällung der Gerbsäure mit mehr Kalkhydrat vermischt. Aus der fast farblosen zum Syrup verdunsteten Lösung krystallisirt nach einigen Tagen das chinasaure Calcium, welches durch Umkrystallisiren mit Thierkohle gereinigt wird. — Bei der Fabrikation des Chinins und Cinchonins wird die Chinarinde mit verdünnter Schwefelsäure ausgezogen und der Auszug mit Kalk gefällt; in dem Filtrat ist das chinasaure Calcium enthalten, welches durch Verdunsten der Flüssigkeit zur Trockne, Waschen des Rückstandes mit Alkohol und Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt wird. — Das (im Mai gesammelte) Heidelbeerenkraut wird mit Wasser und Aetzkalk ausgekocht, die abgepresste Lösung eingedampft und mit Weingeist vermischt; der klebrige Niederschlag wird in Wasser gelöst, etwas Essigsäure zugemischt, mit Bleizucker versetzt, filtrirt, die Lösung mit Schwefelwasserstoff vom Blei befreit und zum Syrup verdunstet, worauf chinasaures Calcium herauskrystallisirt. — Das Calciumsalz wird mit Oxalsäure zersetzt, aus der Lösung der Chinasäure noch vorhandene Oxalsäure mit Bleizucker, aus dem Filtrat mit Schwefelwasserstoff das Blei gefällt und zur Krystallisation verdampft. — Die Chinasäure krystallisirt in durchsichtigen, schiefen rhombischen Prismen, schmeckt stark sauer, löst sich in $2\frac{1}{2}$ Th. kaltem, weit leichter in kochendem Wasser, sehr wenig in starkem, leichter in gewöhnlichem Weingeist und kaum in Aether. Die wässrige Lösung (und das Calciumsalz) drehen die Polarisationsebene nach links, beim Kochen der Lösung nimmt das Rotationsvermögen ab, das sich aber beim Schmelzen der Chinasäure noch bedeutend mehr verringert. — Sie erweicht schon bei 100°, schmilzt bei 161°,6, verliert bis etwa 160° erhitzt 10 Proc. Wasser, bei 220° mehr als 13 Proc. Wasser und bräunt sich in noch höherer Temperatur; die geschmolzene Säure wird an der Luft pechartig weich. Bei 280° fängt sie an zu kochen und bei trockner Destillation liefert sie brennbare Gase, Wasser, Benzoesäure, salicylige Säure, Phenylalkohol, Benzol, Hydrochinon (und Ericinon?) und andere Producte und hinterlässt einen kohligen Rückstand. — Die Chinasäure liefert bei der Destillation mit Braunstein und Schwefelsäure Chinon, mit einer Chlormischung Chlorsubstitute des Chinons. Von Salpetersäure wird sie in Oxalsäure und vielleicht noch in eine andere Säure verwandelt. Die wässrige Lösung entwickelt mit Bleisuperoxyd Kohlensäure und es bildet sich Hydrochinon.

Concentrirte Schwefelsäure entwickelt mit Chinasäure bei einer 100° nicht übersteigenden Temperatur nur Kohlenoxyd und in der Lösung befindet sich Bisulfohydrochinonsäure; rauchende Schwefelsäure bewirkt diese Zersetzung noch leichter:

$$C_7H_{12}O_6 + 2SO_3 = \underset{\text{Bisulfohydro-chinonsäure.}}{C_6H_6S_2O_8} + CO + 3H_2O.$$

Eine Lösung der Chinasäure in Phosphorsäure entwickelt beim Eindampfen Kohlenoxyd, färbt sich braun und scheint eine Phosphohydrochinonsäure ($C_6H_7PO_5$) zu enthalten; das Calciumsalz dieser Säure ist löslich, zerlegt sich aber beim Abdampfen der Lösung in phosphorsaures Calcium und Hydrochinon.

Beim Zusatz von Brom zu einer Chinasäurelösung entsteht ohne Gasentwickelung Carbohydrochinonsäure:

$$C_7H_{12}O_6 + Br_2 = C_7H_8O_5 + 2HBr + H_2O.$$
Carbohydrochinonsäure.

Die Chinasäure verhindert die Fällung mehrerer Metalloxyde durch Alkalien. Mit Eisenchlorid bringt sie keine Farbenerscheinung hervor; (die auf 200° erhitzte oder mit chlorsaurem Kalium und Salzsäure oder mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure behandelte Chinasäure giebt mit Eisenchlorid die für die Carbohydrochinonsäure charakteristische chromgrüne Färbung). In den neutralen Salzen der Chinasäure ist 1 At. H durch ein Metall substituirt; Alkohol fällt die Salze aus ihren concentrirten Lösungen. (Die nach den letzten Untersuchungen von Hesse und Clemm einbasische Chinasäure wurde von Gerhardt zweibasisch und $C_{14}H_{22}O_{11}$ zusammengesetzt angenommen.)

Chinasaures Ammonium und Kalium sind syrupförmig. — Chinasaures Natrium, $C_7H_{11}NaO_6 + 2H_2O$, krystallisirt aus der sehr concentrirten Lösung in grossen, perlmutterglänzenden Krystallen. — Chinasaures Barium, $C_7H_{11}BaO_6 + 3H_2O$, ist schwierig in guten Krystallen zu erhalten. — Chinasaures Calcium, $C_7H_{11}CaO_6 + 5H_2O$. Es findet sich in den Chinarinden. Es bildet grosse Krystalle, die an der Luft rasch $^1/_{10}$ und allmälig noch mehr Krystallwasser verlieren, über Schwefelsäure $^7/_{10}$ des Krystallwassers und bei 120° dasselbe vollständig abgeben; bei etwa 215° beginnt es zu schmelzen und sich zu bräunen. — Chinasaures Silber, $C_7H_{11}AgO_6$, besteht aus weissen, warzenförmigen Krystallen, die sich bei 100° nicht zersetzen. — Chinasaures Kupfer, $C_7H_{11}CuO_6 + 2H_2O$. Blassblaue Nadeln, die beim Verdunsten einer Lösung des Kupferoxydhydrats in überschüssiger Chinasäure erhalten werden. Bei mehrfachem Umkrystallisiren oder wenn die Lösung des chinasauren Bariums mit einer äquivalenten Menge Kupfervitriol zerlegt und das Filtrat bis zur eintretenden Trübung mit Barytwasser vermischt wird, erhält man ein schwer lösliches basisches Salz in kleinen grünen glänzenden Krystallen. Nach dem Trocknen bei 130° hat es die Zusammensetzung $C_7H_{10}Cu_2O_6$; beim Trocknen entweichen $2H_2O$ und Hesse hält es für wahrscheinlich, dass das Salz vor dem Erhitzen die Formel $C_7H_{11}CuO_6, CuHO + H_2O$ besitze. — Chinasaures Blei, $C_7H_{11}PbO_6 + H_2O$, besteht aus leicht löslichen Nadeln. Die Lösung giebt auf Zusatz von Ammoniak einen Niederschlag, der sich auch beim Fällen eines chinasauren Salzes mit basisch essigsaurem Blei bildet; er ist ein basisches Salz und nach dem Trocknen bei 200° $C_7H_8Pb_4O_6$ zusammengesetzt.

Chinasäure-Aethyläther, $C_7H_{11}(C_2H_5)O_6$. — Er entsteht bei Einwirkung des Jodäthyls auf das Silbersalz, ist bei gewöhnlicher Temperatur zähflüssig, bei 50° dünnflüssig, scheint bei 240° bis 250° zum Theil unzersetzt in einer Kohlensäureatmosphäre zu destilliren, riecht schwach aromatisch, schmeckt sehr bitter, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, wenig in Aether und wird von Wasser langsam zersetzt. (Hesse.)

Chinid, $C_7H_5O_5$ (Hesse, Ann. 110, 335). — Beim Erhitzen der Chinasäure auf 165° bis 250° tritt H_2O aus und die Lösung des Rückstandes in Weingeist setzt bei freiwilliger Verdunstung Krystallgruppen ab, die beim Umkrystallisiren aus Wasser farblos werden und die obige Zusammensetzung besitzen. Sie sind leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol, geben mit Eisenchlorid keine Färbung, reagiren

sauer und nehmen in Berührung mit Basen $H_2\Theta$ auf und bilden chinasaure Salze.

§. 372. **Chinon**, $\text{Є}_6H_4\Theta_2$. — Es wurde 1838 von Woskressensky (Ann. 27, 268) bei der Destillation der Chinasäure mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure erhalten, und auf gleiche Weise von Strecker (Ann. 107, 233) aus dem Arbutin und von Stenhouse (Ann. 89, 244) aus der Kaffeegerbsäure und den Extracten vieler Pflanzen dargestellt. (In Krystallen wurde es von Stenhouse nur aus dem Extract der Kaffeebohnen, Kaffeeblätter und Stechpalme gewonnen, ein gelbes Destillat, welches mit Ammoniak eine dunkle humusähnliche Färbung annahm [Reaction auf Chinon], lieferte auch der Extract des Paraguaythees, der Blätter und Zweige vom Ligustrum vulgare, vom Epheu (Hedera helix), von Quercus Ilex, Q. robur, Ulmus campestris, Fraxinus excelsior und Cyclopia latifolia.) — Ausführlichere Untersuchungen des Chinons haben Wöhler (Ann. 51, 148; 69, 294), Städeler (Ann. 69, 300) und Hesse (Ann. 110, 194; 112, 52; 114, 292) geliefert.

Man erhitzt 1 Th. Chinasäure (nicht über 100 Gr.) mit 4 Th. Braunstein, 1 Th. Schwefelsäure und $\frac{1}{2}$ Th. Wasser in einem sehr geräumigen Kolben, der mit einem langen weiten Glasrohr und einer gut zu kühlenden Vorlage versehen ist, und entfernt das Feuer, sobald die Einwirkung beginnt. Das meiste Chinon setzt sich in dem Glasrohr ab und wird mit der Flüssigkeit in der Vorlage auf ein Filter gespült, auf welchem es noch einige Mal mit kaltem Wasser gewaschen und nach dem Abpressen unter einer Glocke neben Chlorcalcium getrocknet wird. Statt Chinasäure kann auch das rohe Calciumsalz der Fabriken genommen werden. — Das Destillat wird zur Darstellung des grünen Hydrochinons benutzt. (Woskressensky, Wöhler.)

Das Chinon sublimirt in durchsichtigen, goldgelben, glänzenden langen Nadeln, schiesst aus heissem Wasser schmutzig gelb an, löst sich ziemlich schwer in Wasser, ziemlich leicht in Weingeist und Aether und mit gelber Farbe in verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure, schmilzt bei 115°,7 und erstarrt bei 115°,2 wieder krystallinisch, sublimirt schon bei gewöhnlicher Temperatur und kann unverändert verflüchtigt werden. Es riecht durchdringend, zu Thränen reizend und scheint nicht giftig zu wirken. Die wässrige Lösung färbt die Haut braun. Gegen Pflanzenfarben verhält es sich neutral. Die wässrige Lösung fällt nicht die neutralen Salze des Bleies, Kupfers und Silbers, scheidet aber aus basisch essigsaurem Blei eine blassgelbe Gallerte ab. Die wässrige Lösung des Chinons färbt sich an der Luft roth und setzt eine braune humusartige Substanz ab, die mit einem Alkali vermischte Lösung färbt sich unter Sauerstoffabsorption ebenso und giebt auf Zusatz von Säuren einen schwarzen Niederschlag; feuchte Chinonkrystalle auf Aetzkalk oder Kalihydrat gelegt färben diese an der Berührungsstelle indigblau und beim Zerreiben wird ein blaues Pulver erhalten, das mit Wasser eine schwarzgrüne, allmälig missfarben werdende Lösung liefert. In trocknem Ammoniakgas verwandelt sich das Chinon (unter Wasserabgabe?) in ein smaragdgrünes, krystallinisches Pulver von Chinonamid, welches mit Wasser eine schwarze sich schnell zersetzende Lösung bildet (Woskressensky. Nach Gerhardt $2(\text{Є}_6H_5N\Theta) + H_2\Theta$, nach Hesse $\left.\begin{matrix}\text{Є}_6H_5\Theta_2\\ \text{Є}_6H_5\Theta_2\\ \text{Є}_6H_5\Theta_2\end{matrix}\right\}N$). — Von Schwefelsäureanhydrid und concentrirter Schwe-

felsäure wird das Chinon verkohlt, von Salzsäuregas und concentrirter Salzsäure in Chlorhydrochinon, von trocknem Chlor in Trichlorchinon und von Salzsäure und chlorsaurem Kalium in Perchlorchinon (Chloranil) verwandelt. — Reducirende Substanzen verwandeln das Chinon, indem dasselbe 2 H aufnimmt, in Hydrochinon, wobei zuerst eine grüne Verbindung von Chinon mit Hydrochinon entsteht. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die wässrige Lösung fallen zuerst braune Flocken von Sulfhydrochinon, die bei längerer Einwirkung, namentlich in der Wärme, in gelbes Sulfhydrochinon ($€_{12}H_{10}\Theta_4, H_2S$) übergehen; letzteres bildet sich auch beim Uebergiessen des Chinons mit zweifach Schwefelammonium. Von Tellurwasserstoff und Jodwasserstoff wird das Chinon in wässriger Lösung unter Abscheidung von Tellur und Jod, von schwefliger Säure unter Bildung von Schwefelsäure in Hydrochinon übergeführt. Arsen- und Phosphorwasserstoff, sowie Blausäure sind ohne Wirkung auf das Chinon. — Bei anhaltendem Erhitzen des Chinons mit Jodäthyl in zugeschmolzenen Röhren auf 118° setzen sich lange weisse Krystalle ab.

§. 373. **Chlorsubstitute des Chinons.** — Es sind die vier Verbindungen bekannt, in welchen 1, 2, 3 und 4 At. H des Chinons durch Chlor substituirt sind, und alle entstehen gleichzeitig beim Erhitzen der Chinasäure mit einer Chlormischung (Städeler, Ann. 69, 300). Das Trichlorchinon ist auch bei Behandlung des Chinons mit trocknem Chlor erhalten (Woskressensky, Journ. f. prakt. Chem. 18, 419) und das Perchlorchinon (Chloranil) bildet sich noch bei vielen anderen Metamorphosen. Das Arbutin (Strecker, Ann. 107, 233) liefert bei Behandlung seiner wässrigen Lösung mit Chlor einfach und zweifach gechlortes Chinon, mit Brom gebromte Chinone. — Die Chlorsubstitute sind dem Chinon um so ähnlicher, je weniger Chlor sie enthalten, so krystallisiren die beiden ersten noch in Prismen, wie das Chinon, die letzten in Blättern. Gegen reducirende Substanzen, namentlich schweflige Säure, verhalten sie sich wie das Chinon, sie nehmen 2 H auf und verwandeln sich in gechlorte Hydrochinone. — In einem ähnlichen Apparat, wie der zur Darstellung des Chinons dient, erhitzt man 1 Th. chinasaures Kupfer (20 bis 25 Gr.) mit 4 Th. Braunstein und Kochsalz (3 Kochsalz auf 2 Braunstein) und 4 Th. Schwefelsäure, die mit dem dreifachen Volum Wasser verdünnt ist, so lange zum Sieden, bis nur geringe Mengen ölartiger, später erstarrender Producte auftreten, bringt diese aus der Vorlage auf ein Filter, wäscht sie mit kaltem Wasser, zerreibt sie nach dem Trocknen und digerirt wiederholt mit kleinen Mengen kalten Alkohols, so lange dieser noch intensiv gelb gefärbt wird. Der Rückstand besteht aus Bichlorchinon mit kleinen Mengen Trichlorchinon und Perchlorchinon, der Alkohol hat Chlorchinon und Trichlorchinon gelöst, welche durch Wasser ausgefällt werden. Das am wenigsten flüchtige Chloranil setzt sich grösstentheils in dem mässig kühl gehaltenen oberen Ende des Glasrohrs ab.

Eine Reinigung des Chlorchinons von Trichlorchinon glückt nicht: Aus einer weingeistigen Lösung setzen sich zuerst Blätter des Trichlorchinons ab, aber die später anschiessenden Nadeln des Chlorchinons enthalten noch viel desselben beigemengt; das für sich in heissem Wasser wenig lösliche Trichlorchinon löst sich bei Gegenwart von Chlorchinon in bedeutender Menge auf. — Das Bichlorchinon wird durch Waschen mit kaltem Weingeist, dann mit heissem Weingeist, der mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt ist, von Chlorchinon und Trichlorchinon befreit und der Rückstand in heissem Weingeist gelöst setzt beim

Erkalten Krystalle des Bichlorchinons und zarte Blättchen des Chloranil ab, welche letztere leicht vom schwereren Bichlorchinon abgegossen werden können.

Chlorchinon, $C_6H_3ClO_2$. — Ziemlich lange, sehr zarte gelbe Nadeln, die bei 100° zu einer dunkelgelben öligen Flüssigkeit schmelzen, die Haut purpurn färben, aromatisch riechen und scharf und brennend schmecken.

Es ist leicht löslich in Aether und in starkem Alkohol schon in der Kälte; in verdünnterem Alkohol, in Wasser und in Essigsäure aber erst in der Siedhitze, wobei ein Theil zersetzt wird und die Lösung roth färbt, während der Rest beim Erkalten herauskrystallisirt. Mit concentrirter Schwefelsäure bildet es eine röthlichgelbe Lösung, die nach einigen Augenblicken zu einem Brei zarter, weisser Prismen erstarrt.

Bichlorchinon, $C_6H_2Cl_2O_2$. — Glasglänzende, citronengelbe (aus Alkohol) oder dunkelgelbe (aus Aetherweingeist) Prismen, von schwachem Geruch und ohne Geschmack, welche bei 150° dunkler werden und schmelzen. Sie sind unlöslich in Wasser und verflüchtigen sich mit den Wasserdämpfen, fast unlöslich in kaltem Alkohol und in siedendem um so mehr, je stärker er ist, leicht löslich in Aether und in heisser concentrirter Essigsäure. Das Bichlorchinon wird nur wenig beim Kochen mit Wasser und verdünntem Weingeist zersetzt und färbt die Haut nicht. — Schwache Kalilauge löst es mit rothbrauner Farbe und nach einigen Stunden scheidet sich ein Kaliumsalz in feinen rothen Prismen ab, aus dessen weinrother Lösung Salzsäure rothe prismatische Krystalle fällt. — Verdünntes Ammoniak löst es nur schwierig und aus der bald dunkler werdenden Lösung scheiden sich beim Verdunsten Salmiak und eine Humussubstanz ab. Concentrirte Schwefelsäure löst es ohne Zersetzung, Wasser fällt es wieder. Heisse concentrirte Salzsäure löst es auf und beim Erkalten scheidet es sich unverändert wieder ab. — Salpetersäure von 1,25 spec. Gew. löst es in der Kälte kaum, in der Hitze mehr und ohne Zersetzung.

Trichlorchinon, $C_6HCl_3O_2$ (Darstellung aus Chinasäure siehe oben). — Ueber Chinon wird erst in der Kälte, dann in der Wärme Chlor geleitet, das Product im Gasstrom sublimirt und aus Weingeist umkrystallisirt. — Das Trichlorchinon schmilzt bei 160°, sublimirt aber schon über 130° in zarten gelben Blättchen, aus heissem Alkohol krystallisirt es in grossen goldgelben Blättern; es löst sich nicht in Wasser, wenig in kaltem, reichlicher in kochendem Alkohol, leicht in kaltem Aether. In kalter concentrirter Schwefelsäure und heisser Salpetersäure löst es sich ohne Zersetzung. Beim Uebergiessen mit verdünnter Kalilauge färben sich die Krystalle erst grün, lösen sich dann mit rothbrauner Farbe und nach einigen Stunden scheidet sich ein Kaliumsalz in langen rothen Nadeln ab, aus dessen weinrother wässriger Lösung Salzsäure rothe Krystalle fällt. Verdünntes Ammoniak löst es langsam mit rother Farbe, concentrirtes Ammoniak bildet eine braunrothe Lösung, aus der sich nach einiger Zeit kleine dunkelbraune Krystalle absetzen.

§. 374. Perchlorchinon, Chloranil, $C_6Cl_4O_2$. — Es wurde 1841 von Erdmann (Journ. f. prakt. Chem. 22, 279) bei Einwirkung des

Chlors auf Chlorisatin und Bichlorisatin entdeckt, von Fritzsche aus dem Anilin mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium dargestellt und von Hofmann (Ann. 52, 55) auf gleiche Weise aus Phenylalkohol und Substitutionsproducten desselben, den Verbindungen der Salicylgruppe — Salicin, salicylige Säure, Salicylsäure — und aus der Anthranilsäure erhalten. — Die ausführlichsten Untersuchungen des Chloranils sind von Erdmann (l. c.), Hofmann (l. c.) und Hesse (Ann. 114, 303) geliefert. — Phenylalkohol übergiesst man in einer Schale mit starker Salzsäure, fügt chlorsaures Kalium in kleinen Portionen hinzu und erwärmt, wenn die heftige Einwirkung, bei welcher sogar Explosionen entstehen können, vorüber ist. Die anfangs braunrothe dicke Masse verwandelt sich allmälig in eine gelbe, aus Chloranil bestehende Krystallmasse, die mit Wasser gewaschen und aus Weingeist umkrystallisirt wird (Hofmann). — Statt reinen Phenylalkohol kann man auch den in Alkalien löslichen Theil des Steinkohlentheers nehmen. — Zur Darstellung des Chloranils aus den anderen oben angeführten Substanzen verfährt man auf ähnliche Weise.

Das Chloranil krystallisirt in gelben, irisirenden Blättern, löst sich nicht in Wasser, kaum in kaltem, etwas mehr in kochendem Alkohol und noch besser in Aether. Es sublimirt ohne Schmelzung in gelinder Wärme, langsam bei 150°, rasch bei 210° bis 220° und schmilzt theilweise bei raschem Erhitzen zu einer dunkelbraunen kochenden Flüssigkeit, die etwas Kohle hinterlässt. Gegen Pflanzenfarben verhält es sich neutral. In rauchender Schwefelsäure löst es sich mit röthlicher Farbe und wird durch Wasser wieder unverändert abgeschieden; ebenfalls löst es sich in einer erwärmten Mischung von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure und krystallisirt beim Erkalten in schönen Lamellen wieder heraus. Salpetersäure und Königswasser sind selbst in der Siedhitze ohne Einwirkung und ebenso Chlorkalk. — Beim Kochen mit wässriger schwefliger Säure bildet sich Perchlorhydrochinon (Städeler). Beim Einleiten der schwefligen Säure in eine warme alkoholische Lösung des Chloranils entsteht Chloranil-Aethylperchlorhydrochinon und bei gleicher Behandlung der Lösung in erwärmtem Eisessig die entsprechende Acetylverbindung (Hesse). — Eine concentrirte Lösung von saurem schwefligsaurem Kalium löst in der Wärme viel Chloranil unter Bildung von thiochronsaurem Kalium, eine Lösung von saurem schwefligsaurem Ammonium unter Bildung von Bisulfobichlorhydrochinonsäure (Bisulfobichlorsalicylsäure. Hesse). Die gelbe Lösung des Chloranils in einfach Schwefelkalium giebt bei abgehaltener Luft auf Zusatz von Salzsäure einen gelben, schwefelhaltigen Niederschlag, der beim Erhitzen erst ein Sublimat von farblosen Nadeln liefert, dann schmilzt und sich zersetzt; hat die Luft zu dieser Lösung Zutritt, so färbt sie sich roth, braun, zuletzt schwarz und setzt ein schwarzes, körniges, Schwefel und Kalium enthaltendes Pulver ab (Erdmann).

Das Chloranil löst sich in der Wärme in verdünnter Kali- oder Natronlauge mit dunkler Purpurfarbe auf und bald scheiden sich die Alkalisalze der bichlorchinonsauren (chloranilsauren) Alkalien in rothen Krystallen ab:

$$\mathrm{C_6Cl_4O_2 + 2K_2O = C_6Cl_2K_2O_4 + 2KCl}.$$

Bichlorchinonsaures Kalium. (Erdmann.)

Wässriges Ammoniak löst das Chloranil langsam mit blutrother Farbe unter Bildung von bichlorchinonaminsaurem Ammonium und Salmiak:

$$\mathrm{C_6Cl_4O_2 + 4NH_3 + H_2O = C_6H_2(NH_4)Cl_2NO_3 + 2NH_4Cl.}$$

Bichlorchinonaminsaures Ammonium.

(Erdmann und Laurent.)

Die erwärmte weingeistige Lösung des Chloranils liefert beim Vermischen mit Ammoniak dieselbe Verbindung und einen Niederschlag von Bichlorchinonamid:

$$\mathrm{C_6Cl_4O_2 + 4NH_3 = C_6H_4Cl_2N_2O_2 + 2NH_4Cl.}$$

Bichlorchinonamid.

(Laurent.)

Im Anilin löst sich das Chloranil unter schwacher Erhitzung und Bildung eines Anilids (Bichlorchinoylpentaphenylamid), welches auch zugleich mit anderen Verbindungen beim Auflösen in weingeistiger Anilinlösung entsteht. (Hesse.)

Beim Erhitzen von Chloranil und essigsaurem Silber mit wenig Aether auf 100⁰ in zugeschmolzenen Röhren entsteht Chlorsilber und nach zweistündigem Erhitzen wird bei Behandlung des Inhalts mit Aether eine gelbe Lösung erhalten, aus welcher sich gelbbraune, in Wasser theilweise mit purpurvioletter Farbe lösliche Krystalle absetzen:

$$\mathrm{(C_6Cl_4O_2 + 2C_2H_3AgO_2 = 2AgCl + C_4H_6O_3 + C_6Cl_2O_3?)}$$

Essigsäureanhydrid. Bichlorchinonsäureanhydrid.

(Hesse.)

Bichlorchinonsäure, Chloranilsäure, $\mathrm{C_6H_2Cl_2O_4 + H_2O}$. — Sie wurde von Erdmann (Journ. f. prakt. Chem. 22, 282) und von Hesse (Ann. 114, 304) untersucht. — Chloranil wird in warmer verdünnter Kalilauge oder Natronlauge gelöst, das beim Erkalten herauskrystallisirende bichlorchinonsaure Salz durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt und die wässrige Lösung mit Salzsäure oder Schwefelsäure vermischt. — Die Bichlorchinonsäure scheidet sich in rothweissen, glimmerartig glänzenden Schuppen oder Körnern ab, die nach dem Sammeln mennigroth erscheinen, sich in Wasser mit violettrother Farbe lösen, von Salzsäure und Schwefelsäure unter Entfärbung der Lösung wieder abgeschieden werden (und wenigstens bei Anwendung concentrirter Salzsäure dann kein Krystallwasser enthalten), bei 115⁰ das Krystallwasser verlieren, beim Erhitzen im Probirröhrchen theilweise sublimiren, zum grössten Theil aber zersetzt werden, sich in rauchender Schwefelsäure lösen und von Wasser wieder gefällt, von schwefliger Säure und von Zink und Salzsäure nicht verändert werden.

Das Kaliumsalz, $\mathrm{C_6K_2Cl_2O_4 + H_2O}$, krystallisirt in purpurfarbenen, sehr glänzenden Säulen, löst sich schwierig in Wasser und Weingeist, verliert bei 100⁰ das Krystallwasser nicht und verpufft in höherer Temperatur. — Das Natriumsalz, $\mathrm{C_6Na_2Cl_2O_4 + 4H_2O}$, bildet carmoisinrothe Nadeln; die Hälfte des Krystallwassers verliert es über Schwefelsäure, den Rest bei 110⁰.

Das Bariumsalz, $C_6Ba_2Cl_2O_4 + 3H_2O$, ist ein krystallinischer, rehfarbener Niederschlag. — Mit vielen Metallsalzen — Bleizucker, salpetersaurem Quecksilber(oxyd), salpetersaurem Silber, Kupfervitriol — giebt die Lösung des Kalium- oder Natriumsalzes gefärbte Niederschläge.

Bichlorchinonamid (Chloranilamid), $C_6H_4Cl_2N_2O_2$

$$\left[\left.\begin{array}{r} C_6 \overset{\prime\prime}{Cl_2} O_2 \\ H_2 \\ H_2 \end{array}\right\} N_2\right]$$

(Laurent, Journ. f. prakt. Chem. 36, 283). — Die weingeistige Lösung des Chloranils wird gelinde mit Ammoniak erwärmt, der braunrothe Niederschlag nach dem Waschen mit kaltem Weingeist in warmem Weingeist gelöst, dem etwas Kali zugesetzt ist, und daraus mit einer Säure gefällt. — Dunkel carmoisinrothes, aus feinen Nadeln bestehendes Pulver, bei vorsichtigem Erhitzen auf einer Glasplatte in Krystallbüscheln sublimirend, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, löslich in weingeistigem Kali, beim Kochen mit Kali sich aber in Ammoniak und Bichlorchinonsäure zersetzend. Concentrirte Schwefelsäure bildet damit eine violette Lösung, die von wenig Wasser blau, von mehr weinroth gefärbt wird und auf Zusatz von noch mehr Wasser Bichlorchinonamid fallen lässt.

Bichlorchinonaminsäure (Chloranilaminsäure, $C_6H_3Cl_2NO_3$ $[+ 3H_2O?]$) $\left[\begin{array}{l} \left.\begin{array}{r} H_2 \\ C_6Cl_2O_2 \end{array}\right\} N \\ \left.\begin{array}{r} \\ H \end{array}\right\} O \end{array}\right]$ (Erdmann, Journ. f. prakt. Chem. 22, 287. Laurent, ibid. 36, 280). — Die Lösung des Chloranils in wässrigem Ammoniak wird unter Abkühlung mit Salzsäure übersättigt und der Niederschlag aus heissem Wasser umkrystallisirt. — Die Bichlorchinonaminsäure schiesst in schwarzen diamantglänzenden Nadeln an, welche bei 100° das Krystallwasser verlieren, in stärkerer Hitze in geringer Menge sublimiren, sich wenig in Wasser lösen, von wässrigem Kali schon in der Kälte, von Schwefelsäure und Salzsäure beim Kochen in Ammoniak und Bichlorchinonsäure zersetzt werden. — Das Ammoniumsalz, $C_6H_2(NH_4)Cl_2NO_3 + 4H_2O$, setzt sich in kastanienbraunen glänzenden Nadeln aus der Lösung des Chloranils in erwärmtem wässrigem Ammoniak ab. — Die Lösung des Ammoniumsalzes oder der freien Säuren giebt mit vielen Metallsalzen gefärbte Niederschläge, die Gemenge von bichlorchinonsauren und bichlorchinonaminsauren Salzen sind.

Aus Chloranil und sauren schwefligsauren Alkalien entstehende Producte (Hesse, Ann. 114, 313).

Thiochronsäure, $C_5H_8S_4O_{14}$. — Sie entsteht zugleich mit der Bisulfobichlorhydrochinonsäure beim Auflösen des Chloranils in einer erwärmten Lösung von saurem schwefligsaurem Kalium (oder Natrium):

$$C_6Cl_4O_2 + 4SHKO_3 + 2H_2O = C_5H_4K_4S_4O_{14} + 4HCl + CO_2.$$

Die kochende Flüssigkeit wird filtrirt, wobei leicht ein Verstopfen des Filters stattfindet; es scheiden sich gelbe und weisse Krystalle aus, die mit wenig kaltem Wasser gewaschen, mehreremal mit verdünntem Alkohol ausgekocht, dann aus heissem Wasser umkrystallisirt und wieder mit kochendem Alkohol ausgekocht werden, bis der Alkohol mit Eisenchlorid keine blaue Färbung mehr giebt. — Man erhält auf diese Weise glasglänzende, schwefelgelbe Prismen von thiochronsaurem Kalium, $2(C_5H_4K_4S_4O_{14}) + 5H_2O$, die bei 120° das Krystallwasser verlieren, bei 170° sich dunkler färben, in höherer Temperatur sich

unter Verkohlung heftig aufblähen, sich in kochendem Wasser leicht, in Alkohol nicht lösen. Concentrirte Schwefelsäure entwickelt keine schweflige Säure. Eisenchlorid färbt die gelbe Lösung tief braunroth. — Thiochronsaures Barium, $C_5H_4Ba_4S_4O_{14} + BaHO$, fällt aus der warmen mit Ammoniak vermischten Lösung des Kaliumsalzes als blassgelber krystallinischer Niederschlag. — Das Bleisalz ist ein gelber Niederschlag, der in Wasser vertheilt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt eine schwefelsäurehaltige Flüssigkeit giebt, die sich beim Eindampfen in gelinder Wärme färbt und zersetzt.

Thiochronsaures Kalium färbt sich in wässriger Lösung mit Kalilauge tief braunroth und die auf 60° bis 70° erwärmte Lösung wird auf tropfenweisen Zusatz von Kalilauge erst blutroth, dann orangefarben, zuletzt dunkelgelb und erstarrt zu einer dichten Masse von gelben Krystallen, die euthiochronsaures Kalium sind; in der Flüssigkeit befindet sich schwefligsaures Salz:

$$C_5H_8S_4O_{14} = C_5H_4S_2O_8 + 2SH_2O_3.$$

Thiochronsäure. — Euthiochronsäure. — Schweflige Säure.

Euthiochronsäure, $C_5H_4S_2O_8 + 3H_2O$. — Aus dem Silbersalz mit Salzsäure abgeschieden bildet sie gelbe Prismen und Blättchen, die in Wasser und Alkohol sehr leicht mit braungelber Farbe, in Aether kaum löslich sind, bei ziemlich niedriger Temperatur verkohlen und ein gelbes Sublimat liefern. — Euthiochronsaures Kalium, $2(C_5HK_3S_2O_8) + H_2O$, bildet gelbe, mikroskopische Prismen, löst sich leicht in Wasser und wird daraus durch Alkohol und Kalilauge wieder gefällt, nicht in Alkohol, entwickelt mit concentrirter Schwefelsäure in der Kälte keine schweflige Säure und wird von heisser concentrirter Schwefelsäure zersetzt. Die wässrige Lösung reagirt neutral, Eisenchlorid färbt sie braunroth. Auf Zusatz einiger Tropfen Salzsäure, Salpetersäure oder Essigsäure entsteht ein zinnoberrother Niederschlag, der sich aus concentrirter Salzsäure beim Abdampfen in Nadeln absetzt, auch aus kochendem Wasser in schönen Prismen krystallisirt und ein saures Salz von der Zusammensetzung $2C_5HK_3S_2O_8 + C_5H_2K_2S_2O_8 + 3$ aq. zu sein scheint. — Euthiochronsaures Barium, $C_5HBa_3S_2O_8 + H_2O$, setzt sich beim Vermischen der heissen Lösung des Kaliumsalzes mit Chlorbarium als gelber krystallinischer Niederschlag ab. — Euthiochronsaures Silber, $C_5HAg_3S_2O_8$, ist ein amorpher, ochergelber Niederschlag.

Bisulfobichlorhydrochinonsäure (Bisulfobichlorsalicylsäure), $C_6H_4Cl_2S_2O_7$. — Das Kaliumsalz bildet sich bei der Darstellung des thiochronsauren Kaliums und ist in dem Weingeist gelöst, mit welchem dieses zur Reinigung ausgekocht wurde. — Das Ammoniumsalz, $C_6H_2(NH_4)_2Cl_2S_2O_7 + 2H_2O$, entsteht beim Auflösen des Chloranils in einer warmen concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Ammonium und scheidet sich beim Erkalten in farblosen Krystallen ab:

$$C_6Cl_4O_2 + 2SH(NH_4)O_3 + 2SO_2 + H_2O = C_6H_2(NH_4)_2Cl_2S_2O_7 + 2HCl + 2SO_3.$$

Es bildet farblose, glasglänzende Blättchen oder Nadeln, die sich in Wasser und Alkohol in der Wärme leicht, in der Kälte wenig lösen, schon über Schwefelsäure das Krystallwasser verlieren, sich beim Erhitzen wurmförmig aufblähen, sich in concentrirter Schwefelsäure ohne Entwickelung von schwefliger Säure lösen, von Ammoniak und Kali braunroth und in ihrer Lösung von Eisenchlorid indigblau gefärbt werden, welche Färbung auf Zusatz von Salzsäure verschwindet.

Das Kaliumsalz, $C_6H_2K_2Cl_2S_2O_7 + 2H_2O$, schiesst in glasglänzenden, weissen Blättchen an, die das Krystallwasser bei 100° verlieren. — Das

Bariumsalz krystallisirt in farblosen, in kochendem Wasser ziemlich leicht löslichen Prismen. — Das Bleisalz, $C_6H_2Pb_2Cl_2S_2O_7 + 2Pb_2O + H_2O$, ist ein blassgelber Niederschlag, den Bleizucker in der mit Ammoniak vermischten Lösung des Ammoniumsalzes hervorbringt. Wird dasselbe in Wasser vertheilt und mit Schwefelwasserstoff zerlegt, so erhält man ein farbloses Filtrat, das von Eisenchlorid indigblau gefärbt wird, sich aber beim Abdampfen braun färbt.

Das Verhältniss der Bisulfobichlorhydrochinonsäure zur Sulfosalicylsäure wird nach Hesse durch die folgenden Formeln ausgedrückt:

$$\left.\begin{array}{r} H \\ C_6\overset{''}{H_4}O \\ \overset{''}{C}O \\ \overset{''}{S}O \\ H \end{array}\right\} O_2; \qquad \left.\begin{array}{r} H \\ C_6\overset{''}{H_2}Cl_2O \\ \overset{''}{S}O_2 \\ \overset{''}{S}O_2 \\ H \end{array}\right\} O_2.$$

Sulfosalicylsäure. Bisulfobichlorhydrochinonsäure.

§. 375. Hydrochinon, $C_6H_6O_2$. — Es wurde 1844 von Wöhler (Ann. 45, 354; 51, 150) bei der trocknen Destillation der Chinasäure und durch Einwirkung reducirender Substanzen aus dem Chinon, von Hesse (siehe unten) aus Chinasäure mit Bleisuperoxyd und bei trockner Destillation der Carbohydrochinonsäure, von Strecker 1858 (Ann. 107, 228) bei Zerlegung des Arbutins mit kochender verdünnter Schwefelsäure (Arctuvin von Kawalier, der es aus dem Arbutin mit Emulsin abschied) und wie es scheint von Uloth (Ann. 111, 222) bei trockner Destillation des Extracts des Heidelbeerenkrautes erhalten. (Uloth hält dieses Product für eine eigenthümliche Verbindung, die er Ericinon nennt, und Zwenger (Ann. 115, 108) führt an, dass die Chinasäure, welche auch im Heidelbeerenkraut vorkommt, bei der trocknen Destillation für sich oder ihrer Salze bald Hydrochinon, bald Ericinon liefere.) — Das Hydrochinon ist von Wöhler (l. c. und Ann. 69, 294), Städeler (Ann. 69, 300), Strecker (l. c.) und Hesse (Ann. 110, 194; 112, 52; 114, 292) untersucht.

Durch warmes Wasser, in welchem Chinon vertheilt ist, leitet man schweflige Säure, bis zur Entfärbung, verdampft in gelinder Wärme zur Krystallisation und reinigt die Krystalle durch Abpressen und Umkrystallisiren. — Farblose und geruchlose, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche sechsseitige Säulen von süsslichem Geschmack, die bei 177°,5 schmelzen, bei 163° wieder krystallinisch erstarren, theilweise sublimiren, beim Durchleiten in Dampfform durch ein glühendes Rohr hauptsächlich in Chinon und Wasserstoff zerfallen und gegen Pflanzenfarben neutral sind. Das Hydrochinon ist optisch unwirksam. — Oxydirende Substanzen — Chlor, chromsaures Kalium, Eisenchlorid, salpetersaures Silber — fällen aus der Lösung Nadeln des grünen Hydrochinons; beim Erhitzen mit essigsaurem Kupfer fällt unter Verflüchtigung von Chinon Kupferoxydul. Concentrirte Salpetersäure verwandelt es fast vollständig in Oxalsäure; mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium entsteht Chloranil. — Kali und Ammoniak verwandeln das Hydrochinon in humusartige Substanzen. Aus der Lösung in erwärmter Bleizuckerlösung setzen sich beim Erkalten Säulen von der Zusammensetzung $2(C_6H_6O_2, 2C_2H_3PbO_2) + 3H_2O$ an.

Aus den Lösungen der schwefligsauren Alkalien krystallisirt es entweder unverändert oder in schwefelgelben Krystallen, welche schweflige Säure enthalten.

Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die auf 40° erwärmte wässrige Hydrochinonlösung setzen sich farblose Nadeln, $4\,C_6H_6O_2 + H_2S$, ab und beim Einleiten in die kalte Hydrochinonlösung bilden sich sogleich kleine glänzende Krystalle, $3\,C_6H_6O_2 + H_2S$. Beide halten sich im trocknen Zustande, entwickeln aber beim Befeuchten mit Wasser den Geruch nach Schwefelwasserstoff und zerlegen sich beim Kochen mit Wasser oder Alkohol oder beim Schmelzen für sich in Hydrochinon und Schwefelwasserstoff. (Wöhler.)

Wird durch die wässrige Hydrochinonlösung anhaltend schweflige Säure geleitet, so färbt sie sich gelb und es setzen sich gelbe rhomboedrische Krystalle von der Zusammensetzung $3\,C_6H_6O_2 + SO_2$ ab; im feuchten Zustande entwickeln sie schweflige Säure, nach dem Trocknen lassen sie sich unverändert aufbewahren. (Clemm, Ann. 110, 357.)

In den Dämpfen des Schwefelsäureanhydrids zerfliesst das Hydrochinon sehr bald und verbindet sich damit, wahrscheinlich nach der Gleichung:

$$2\,C_6H_6O_2 + 2\,SO_3 = C_{12}H_{12}S_2O_{10}.$$

Beim Lösen in rauchender Schwefelsäure entsteht ohne Gasentwickelung (bei nachherigem Zusatz von Wasser) Sulfobihydrochinonsäure:

$$2\,C_6H_6O_2 + SO_3 + 2\,H_2O = \underset{\text{Sulfobihydrochinonsäure}}{C_{12}H_{16}SO_9}.$$

§. 376. **Chlorsubstitute des Hydrochinons.** — Sie sind von Wöhler (Ann. 51, 155) und Städeler (Ann. 69, 300) untersucht und bilden sich in der Regel bei Behandlung der Chlorsubstitute des Chinons mit reducirenden Substanzen, wenn letztere z. B. mit wässriger schwefliger Säure gekocht werden. Sie besitzen alle die folgenden Eigenschaften gemeinschaftlich: Sie bilden farblose Krystalle, schmelzen in höherer Temperatur und sublimiren theilweise, lösen sich leicht in Alkohol und Aether, werden durch oxydirende Substanzen — Salpetersäure, salpetersaures Silber, Eisenchlorid — in das entsprechende Chlorsubstitut des Chinons oder in eine Verbindung des Chlorsubstituts des Chinons und Hydrochinons verwandelt, bilden mit den Alkalien Lösungen, die sich an der Luft färben, reagiren sauer und geben in weingeistiger Lösung mit Bleizucker einen Niederschlag (diese beiden letzten Eigenschaften sind nur vom Chlorchinon nicht angegeben).

Chlorhydrochinon, $C_6H_5ClO_2$. — Es bildet sich auch beim Verdunsten einer Lösung des Chinons in starker Salzsäure. — Büschelförmig vereinigte Nadeln, die schwach und eigenthümlich riechen, süsslich schmecken, sehr leicht schmelzen und beim Erkalten krystallinisch erstarren und sich leicht in Wasser lösen. (Wöhler, Städeler.)

Bichlorhydrochinon, $C_6H_4Cl_2O_2$. — Sternförmig gruppirte, sehr lange, oder kürzere dicke Nadeln, fast ohne Geruch und von brennendem Geschmack. Sie lösen sich wenig in kaltem, nicht in heissem Wasser und heisser Essigsäure, auch in erwärmter concentrirter Schwefelsäure, daraus beim Erkalten oder auf Zusatz von Wasser sich wieder abscheidend, wenig in kochender Salzsäure. Sie sublimiren schon bei 120° und schmelzen bei etwa 164° zu einer röthlichbraunen Flüssigkeit. (Städeler.)

Trichlorhydrochinon, $C_6H_3Cl_3O_2$. — Schwach aromatisch riechende Blätter, die sich wenig in kaltem Wasser lösen, in kochendem Wasser schmelzen und sich dann langsam lösen, und auch in erwärmter concentrirter Schwefelsäure löslich sind und daraus von Wasser wieder gefällt werden. Sie schmelzen und sublimiren etwas über 130°. (Städeler.)

Perchlorhydrochinon, Chlorhydranil, $C_6H_2Cl_4O_2$. — Aus heisser Essigsäure krystallisirt es in farblosen Blättchen, die nicht in heissem Wasser und heisser concentrirter Schwefelsäure löslich sind, bei 160° sich etwas, bei 220° sich stärker bräunen, darauf sublimiren und erst in höherer Temperatur schmelzen. Aus der in der Wärme mit Perchlorhydrochinon gesättigten Kalilösung setzt sich ein krystallinisches Kaliumsalz ab, das an der Luft schnell roth wird; die gelbe Lösung in Ammoniak färbt sich auf Zusatz von Salzsäure violett, ohne dass ein Niederschlag entsteht. (Städeler.)

Binitrohydrochinon, $C_6H_4(NO_2)_2O_2$, erhält man nach Strecker (Ann. 107, 233. Kurzes Lehrbuch 1860, 216) bei Zersetzung des Binitroarbutins mit verdünnter Schwefelsäure. Es krystallisirt in goldgelben Blättchen, löst sich in Kali oder Ammoniak mit purpurvioletter Farbe und die ammoniakalische Lösung hinterlässt beim Verdunsten rothe, im reflectirten Lichte metallartig goldgrün glänzende Krystalle.

§. 377. Carbohydrochinonsäure, $C_7H_6O_4 + H_2O$ (isomer mit Protocatechusäure §. 357). — Nach Hesse (Ann. 112, 52; 114, 293) bildet sich diese Säure bei Einwirkung des Broms auf wässrige Chinasäurelösung. — Das Brom wird in kleinen Mengen so lange zugefügt bis es nach dem Umschütteln und zwölfstündigem Stehen noch unverändert am Boden des Gefässes liegen bleibt; die abgegossene filtrirte und mit Wasser verdünnte Flüssigkeit wird mit kohlensaurem Blei vermischt, so lange sich dasselbe noch mit stürmischer Gasentwickelung löst, dann filtrirt, im Wasserbade zum Syrup verdunstet und dieser mehrere Mal mit Aether ausgezogen, welcher bei der Destillation braune, krystallinische Carbohydrochinonsäure zurücklässt. Zur Reinigung wird sie aus salzsäurehaltigem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. — Die Carbohydrochinonsäure setzt sich aus der concentrirten Lösung in farblosen Nadeln an, die sich von selbst in gelbbraune Körner und Blättchen umsetzen, schmeckt sauer und zugleich bitter, löst sich sehr leicht in Alkohol, Aether und heissem Wasser, in 40 bis 50 Th. Wasser von 17°, verliert bei 85° bis 100° das Krystallwasser, schmilzt bei 207°, erstarrt bei 160° bis 170° wieder strahlig krystallinisch und zerlegt sich in höherer Temperatur in Kohlensäure und Hydrochinon:

$$C_7H_6O_4 = CO_2 + C_6H_6O_2.$$

Concentrirte Salpetersäure löst sie mit Heftigkeit unter Bildung von Oxalsäure, concentrirte Schwefelsäure und Schwefelsäureanhydrid lösen sie mit brauner Farbe. Brom löst sich in der wässrigen Lösung allmälig unter Gasentwickelung. Die geringste Menge Eisenchlorid bringt in der wässrigen Carbohydrochinonsäure eine intensiv chromgrüne Färbung hervor, die sich beim Kochen der Flüssigkeit oder an der Luft nicht ändert, aber von überschüssigem Eisenchlorid und Säuren aufgehoben wird; die löslichen Salze werden auf Zusatz von Eisenchlorid violett, dann purpurviolett und dann chromgrün gefärbt. — Die wässrige Lösung fällt Bleizucker weiss, Brechweinstein graugelb, scheidet aus salpetersaurem Silber und Sublimat die Metalle ab und verwandelt Kupferoxydhydrat in Kupferoxydul; Leimlösung wird nicht von ihr gefällt.

Das Ammoniumsalz scheidet sich zugleich mit braunen Substanzen in concentrisch gruppirten Prismen beim Einleiten von Ammoniak in die ätherweingeistige Lösung der Säure ab. — Wird über trockne gepulverte Säure trocknes Ammoniakgas geleitet, so werden ohne Abscheidung von Wasser $2NH_3$ aufgenommen, sie backt zusammen und bildet eine Masse, die über Schwefelsäure nicht am Gewicht verliert, an feuchter Luft Ammoniak entwickelt, sich in Wasser und theilweise in Alkohol und wasserhaltigem Aether löst. — Die erst farblosen Lösungen des Kalium-, Barium- und Magnesiumsalzes färben sich an der Luft braun. — Das Bleisalz, $C_7H_5PbO_4, Pb_2O$, ist ein amorpher, gelblicher Niederschlag.

Carbohydrochinonsäure-Aethyläther, $C_7H_5(C_2H_5)O_4$. — Der Aether wird durch Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung der Säure dargestellt und aus Aether umkrystallisirt. — Farblose, concentrisch gruppirte Prismen, die leicht löslich in Alkohol und Aether sind, in heissem Wasser vor der Lösung schmelzen, neutral reagiren, bei 134° schmelzen und bei 124° wieder krystallinisch erstarren. Die wässrige Lösung giebt mit Bleizucker einen Niederschlag und reducirt Sublimat, Silberlösung und die Fehling'sche Kupferlösung.

§. 378. Bisulfohydrochinonsäure, $C_6H_6S_2O_8$ (Hesse, Ann. 110, 195). — Zu fein zerriebener Chinasäure lässt man so lange rauchende Schwefelsäure fliessen, als noch Entwickelung von Kohlenoxyd erfolgt, wobei zuletzt gelinde erwärmt wird; den braunen Syrup sättigt man nach dem Verdünnen mit Wasser mit kohlensaurem Barium, verdunstet das Filtrat im Wasserbade und reinigt das Bariumsalz durch wiederholtes Umkrystallisiren. Die freie Säure wird mit Schwefelsäure daraus abgeschieden. — Sie ist ein saurer Syrup, der leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether löslich ist. Die Lösung der Säure und ihrer Salze giebt mit Eisenchlorid eine schön blaue Färbung, die an der Luft auf Zusatz von Essigsäure und Salpetersäure langsam, von Salzsäure, Schwefelsäure, Salmiak, Chlorbarium, phosphorsaurem Natrium, Eisenchlorid, Bleizucker und anderen sehr leicht verschwindet. — Das Kaliumsalz, $2(C_6H_4K_2S_2O_8) + 3H_2O$, bildet farblose, in Wasser leicht, in Weingeist wenig lösliche Prismen, die bei 150° das Krystallwasser verlieren. — Das Ammoniumsalz schiesst in grossen Krystallen an. — Das Bariumsalz, $C_6H_4Ba_2S_2O_8 + 4H_2O$, krystallisirt in schönen Prismen, löst sich leicht in heissem Wasser, wenig in kaltem Wasser und in Weingeist, nicht in Aether, verliert unter 90° $3H_2O$, über 120° noch H_2O. — Das Bleisalz, $C_6H_4Pb_2S_2O_8 + 2PbHO$, wird von dem Bariumsalz aus einer concentrirten Bleizuckerlösung als voluminöser Niederschlag gefällt, der sich bald

in seideglänzende mikroskopische Nadeln umsetzt. — Aus Silberlösung scheiden die löslichen Salze metallisches Silber ab.

Sulfobihydrochinonsäure, $C_{12}H_{16}SO_9$ (Hesse, Ann. 110, 200). — Die Lösung des Hydrochinons in rauchender Schwefelsäure wird nach dem Verdünnen mit Wasser mit kohlensaurem Barium neutralisirt und aus dem Filtrat beim Verdunsten das Bariumsalz, $C_{12}H_{15}BaSO_9 + 3H_2O$ (?), in farblosen, concentrisch gruppirten feinen Nadeln gewonnen; es löst sich leicht in Wasser und Weingeist, verliert schon über Schwefelsäure das Krystallwasser und dann bis 160° nicht mehr am Gewicht. Mit Eisenchlorid giebt die Lösung eine dunkelblaue Färbung, mit Bleizucker nach einiger Zeit farblose Prismen und aus salpetersaurem Silber scheidet sie das Metall aus. — Die aus dem Bleisalz mit Schwefelwasserstoff abgeschiedene Säure färbt sich beim Verdunsten ihrer Lösung.

Bisulfobihydrochinonsäure, $C_{12}H_{14}S_2O_{11}$ (Hesse, Ann. 114, 301). — Trocknes Hydrochinon lässt man neben Schwefelsäureanhydrid unter einer Glocke stehen, setzt die zerflossene Masse nach einigen Tagen neben Wasser, um allmälige Verdünnung zu bewirken, kocht die wässrige Lösung mit kohlensaurem Blei, zieht das eingedampfte Filtrat mit Alkohol aus und zerlegt die Lösung nach Entfernung des Weingeistes mit Schwefelwasserstoff; die vom Schwefelblei befreite Flüssigkeit wird zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs etwas erwärmt, nach der Neutralisation mit kohlensaurem Kalium im Wasserbade eingedampft, mit Alkohol ausgezogen und das aus der Alkohollösung durch Verdunsten gewonnene Kaliumsalz nochmals aus wenig kochendem Weingeist umkrystallisirt. — Das Kaliumsalz, $C_{12}H_{13}KS_2O_{11}$, krystallisirt in farblosen Prismen, löst sich leicht in Wasser und kochendem Weingeist, weniger in kaltem Weingeist, zersetzt sich nicht bei 170°, wird von Eisenchlorid vorübergehend blau gefärbt, giebt mit Chlorbarium und Bleizucker keinen, mit Bleiessig einen weissen voluminösen Niederschlag und reducirt Silberlösung.

Die freie Säure kann aus dem Bleiniederschlage mit Schwefelwasserstoff abgeschieden werden; sie krystallisirt beim Verdunsten des Filtrats in farblosen oder röthlichen Blättchen, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, kaum in Aether und wird von Eisenchlorid vorübergehend blau gefärbt.

§. 379. Grünes Hydrochinon, $C_{12}H_{10}O_4(C_6H_4O_2 + C_6H_6O_2)$. — Diese Verbindung, welche ebenfalls von Wöhler (Ann. 45, 354; 51, 152) entdeckt und beschrieben ist, kann als eine Verbindung des Chinons mit Hydrochinon angesehen werden. Sie entsteht in der That wenn man die Lösungen des Chinons und Hydrochinons vermischt, oder bei der ersten Einwirkung reducirender Substanzen — schweflige Säure, Zinnchlorür, Schwefelsäure und Zink, Alloxantin — auf Chinon, oder bei der ersten Einwirkung oxydirender Substanzen — Chlorwasser, Salpetersäure, chromsaures Kalium, Eisenchlorid, salpetersaures Silber — auf Hydrochinon. — Das grüne Hydrochinon krystallisirt in langen, sehr dünnen Nadeln, die wie die Flügeldecken der Goldkäfer glänzen, riecht schwach nach Chinon, löst sich leicht mit gelber oder grüner Farbe in Alkohol und Aether und mit braunrother Farbe in kochendem Wasser, wenig in kaltem Wasser und zerlegt sich beim Kochen mit Wasser in entweichendes Chinon und in der Lösung zurückbleibendes Hydrochinon; es schmilzt leicht und giebt ein aus grünem Hydrochinon und Chinon bestehendes Sublimat. Mit Ammoniak liefert

es eine grüne Lösung, die an der Luft dunkelrothbraun wird. Reducirende Stoffe verwandeln es in farbloses Hydrochinon, oxydirende Stoffe in Chinon. Die wässrige mit Bleizucker vermischte Lösung giebt auf Zusatz von Ammoniak einen grüngelben, rasch schmutziggrau werdenden Niederschlag.

Eine Verbindung, $C_{12}H_{10}O_4 + H_2S$, welche Wöhler (Ann. 51, 158; 69, 295) beschrieb und gelbes Sulfhydrochinon nannte, entsteht beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die weingeistige Chinonlösung. Die vom abgeschiedenen Schwefel abfiltrirte Lösung giebt beim Verdunsten im Vacuum eine gelbliche krystallinische Masse, die schon unter 100° unter partieller Zersetzung schmilzt und in weingeistiger Lösung mit Bleizucker einen weissen Niederschlag liefert.

Die Chlorsubstitute des grünen Hydrochinons sind von Städeler (Ann. 69, 307) untersucht. Sie bilden sich beim Vermischen der Lösungen der Chlorsubstitute des Chinons und Hydrochinons oder aus jenen bei der ersten Einwirkung reducirender und aus diesen bei der ersten Einwirkung oxydirender Substanzen.

1. $C_{12}H_8Cl_2O_4$. — Ein Oel, das nach einiger Zeit zu einer grünbraunen Krystallmasse erstarrt und beim Aufbewahren in zugeschmolzenen Röhren in braunen zarten Nadeln sublimirt. Es röthet Lackmus und fällt weingeistige Bleizuckerlösung weiss.

2. $C_{12}H_4Cl_4O_4$. — Eine Verbindung mit $2H_2O$ krystallisirt in violetten oder schwarzgrünen Nadeln, die über Schwefelsäure oder bei 70° das Krystallwasser verlieren und gelb werden, sich leicht mit gelber Farbe in Weingeist, Aether und heissem Wasser lösen und daraus in gelben (wasserfreien) und violetten (wasserhaltigen) Krystallen wieder anschiessen, sich kaum in kaltem Wasser, mit gelber Farbe in concentrirter Schwefelsäure und mit tiefrother Farbe in heisser concentrirter Essigsäure lösen. — Die wasserfreien gelben Krystalle werden jedes Mal beim Erhitzen über 110° roth, schmelzen bei 120° und sublimiren in gesonderten Krystallen von Bichlorchinon und Bichlorhydrochinon und bilden mit Kali und Ammoniak chromgrüne Lösungen, welche an der Luft schnell rubinroth werden.

3. $C_{12}Cl_6H_4O_4$. — Beim Kochen des Trichlorchinons mit geringen Mengen schwefliger Säure scheiden sich aus der rothbraunen Flüssigkeit braune, zähe Oeltropfen ab.

§. 380. Chloranil-Aethylperchlorhydrochinon, $C_{14}H_6Cl_8O_4$,

(Hesse, Ann. 114, 309. — Derselbe nennt diese Verbindung Biquadrichloräthylhydrochinon und schreibt ihre Formel $C_6H(C_2H_4)Cl_4O_2 + C_6H_2Cl_4O_2$. Mir scheint sie in die Gruppe des grünen Hydrochinons zu gehören und ihre Formel $C_6H(C_2H_4)Cl_4O_2 + C_6Cl_4O_2$ zu sein). — Durch die erwärmte Lösung des Perchlorchinons in starkem Weingeist wird schweflige Säure geleitet, die gelbbraune Flüssigkeit mit kochendem Wasser vermischt und der bräunliche Niederschlag durch Krystallisation aus Benzin oder durch Sublimation gereinigt. — Die Verbindung krystallisirt aus kochendem Benzin in farblosen, langen Blättern, aus siedender Essigsäure in kleinen Blättchen, löst sich leicht in Aether und Alkohol, kaum in Wasser und den schwefligsauren Alkalien,

schmilzt bei 236⁰, sublimirt aber schon bei 210⁰ fast unverändert. Die alkoholische Lösung reagirt anfangs neutral, wird nach einiger Zeit sauer, färbt sich braun und scheidet schwarze, metallglänzende Prismen ab; Chlor, Brom und unterchlorigsaures Natrium fällen Chloranil; ammoniakalische Bleizuckerlösung erzeugt einen gelben Niederschlag. Beim Zusammenreiben mit Aetzkalk und einem Tropfen Wasser entsteht eine schön grüne Färbung. — Concentrirte Schwefelsäure löst sie in der Wärme mit röthlicher Farbe und scheidet sie beim Erkalten fast unverändert wieder ab. Ammoniak löst sie schwierig; weingeistige Kalilösung nimmt sie leicht auf, färbt sich damit nach kurzer Zeit braun und setzt eine braune amorphe Substanz und ein krystallisirtes Kaliumsalz ab.

Chloranil-Acetylperchlorhydrochinon, $Ꞓ_{14}H_4Cl_8Θ_5$ (Hesse, ibid. — Derselbe nennt diese Verbindung Biquadrichloracetylhydrochinon, $Ꞓ_6H(Ꞓ_2H_3Θ)Cl_4Θ_2 + Ꞓ_6H_2Cl_4Θ_2$, siehe oben). — Die Lösung des Chloranils in erwärmtem Eisessig wird anhaltend mit schwefliger Säure behandelt, verdunstet und der Rückstand sublimirt. — Farblose Blättchen, die bei 230⁰ schmelzen und sich dunkel färben und noch unter dieser Temperatur sublimiren, sich gegen Lösungsmittel und Aetzkalk wie die vorige Verbindung verhalten, in alkoholischer Lösung mit Bleizucker einen gelben Niederschlag geben und beim Kochen mit Eisenchlorid einen gelbbraunen amorphen Niederschlag und beim Erkalten dünne Blättchen liefern.

Die Lösung des Chloranils in Essigsäureanhydrid verändert sich nicht beim Einleiten von schwefliger Säure.

§. 381. Thymoil, $Ꞓ_{12}H_{16}Θ_2$ (Lallemand, Ann. 101, 120; 102, 121. Stenhouse, Ann. 98, 314). — Das Thymol, $Ꞓ_{10}H_{14}Θ$ (mit dem Phenylalkohol homologe Verbindung, welche das Stearopten des Thymianöls, Monardaöls und Oels von Ptychotis ajowan ausmacht), wird mit überschüssiger (mit 5 bis 6 Th. Wasser) verdünnter Schwefelsäure und Braunstein in einer Retorte vermischt; unter starker Wärmeentwickelung gehen Wasser, Ameisensäure und bald krystallinisch erstarrende Oeltropfen von Thymoil über, welche letztere durch Umkrystallisiren aus Weingeist und Aether gereinigt werden. — Orangegelbe vierseitige Blättchen, die stark aromatisch riechen, bei 48⁰ zu einer dunkelgelben Flüssigkeit schmelzen, bei 100⁰ stark verdampfen und bei 235⁰ sehr reichlich sublimiren, wobei sich ein Theil unter Bildung eines rothen öligen, beim Erkalten violett erstarrenden Rückstandes zersetzt. Das Thymoil löst sich kaum in Wasser, schwer in Alkohol, leicht in Aether. Concentrirte Schwefelsäure und rauchende Salpetersäure lösen es in der Kälte unverändert, in der Wärme tritt Zersetzung ein. Chlor bildet in der Wärme langsam Substitutionsproducte. Alkalien lösen es langsam und die Lösungen färben sich an der Luft unter Sauerstoffabsorption schwarzbraun, wobei eine schmutziggelbe, nicht krystallisirende Säure (Thymoilsäure) entsteht. Wässrige schweflige Säure verwandelt es in Thymoilol.

Wird das Thymoil einige Tage im zugeschmolzenen Rohre den Sonnenstrahlen ausgesetzt, so färbt es sich schwarz, giebt an Alkohol Thymoilol und Thymeïd ab und es bleibt ein citronengelbes krystal-

linisches Product, Oxythymoil, $Є_{12}H_{16}Θ_3$, in geringer Menge zurück; dieses löst sich nicht in Wasser, Alkohol und den Alkalien, wenig in Aether und schmilzt bei 190⁰.

Geschmolzenes Thymoil absorbirt langsam Ammoniakgas unter Umwandlung in einen dunkelrothen, unkrystallisirbaren, spröden, bei 100⁰ erweichenden und in Alkohol löslichen Körper, welcher Thymoilamid ($Є_{12}H_{17}NΘ$) ist.

Thymoilol, $Є_{12}H_{18}Θ_2$. — Wässrige schweflige Säure verwandelt das Thymoil in einigen Tagen in eine weisse Substanz, die beim Erkalten der verdünnten alkoholischen Lösung in kleinen farblosen vierseitigen Prismen krystallisirt. Sie sind wenig in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich, schmelzen bei 145⁰, sieden ohne Zersetzung bei 290⁰. Bei Mischung der Lösungen von Thymoilol und Thymoil in siedendem Alkohol fällt Thymeïd, das auch durch Einwirkung oxydirender Substanzen (Eisenchlorid, Chlorwasser, verdünnte Salpetersäure) aus dem Thymoilol hervorgebracht wird.

Thymeïd, $Є_{24}H_{34}Θ_4 (Є_{12}H_{16}Θ_2, Є_{12}H_{18}Θ_2)$. — Es fällt aus der dunkelrothen Lösung in siedendem Alkohol beim Erkalten in prismatischen Krystallen, die im durchfallenden Lichte violette, im reflectirten metallglänzende Bronzefarbe zeigen.

§. 382. Oroselonalkohol, $Є_7H_6Θ_2$ $\left(\begin{matrix}Є_7H_5Θ \\ H\end{matrix}\right\}Θ\,?\Big)$ (Schnedermann und Winkler, Ann. 51, 315). — Die beiden Verbindungen Athamantin und Peucedanin können als die Valeriansäure- und Angelicasäureäther dieses Alkohols betrachtet werden. Das Peucedanin zerlegt sich nach Wagner mit weingeistigem Kali in Angelicasäure und Oroselonalkohol, die Salzsäureverbindung des Athamantins beim Kochen mit Wasser in denselben Alkohol und Valeriansäure. — Er krystallisirt, auf diese Weise aus dem Athamantin gewonnen, beim Erkalten der wässrigen Lösung in feinen Nadeln, die nach dem Trocknen eine lockere seideglänzende Masse bilden, löst sich leicht in Alkohol und Aether, in Alkalien mit gelber Farbe und wird durch Säuren wieder in farblosen Nadeln gefällt; in Ammoniak ebenfalls mit gelber Farbe und diese Lösung giebt mit essigsaurem Blei einen gelben Niederschlag. Beim Erhitzen schmilzt er, scheint sich aber nicht ohne Zersetzung zu verflüchtigen.

Den Aether dieses Alkohols, das Oroselon, $\left.\begin{matrix}Є_7H_5Θ \\ Є_7H_5Θ\end{matrix}\right\}Θ$, gewinnt man beim Erhitzen der Salzsäureverbindung des Athamantins, bis keine Valeriansäure mehr entweicht, und Umkrystallisiren des Rückstandes aus heissem Weingeist. Er scheidet sich in warzenförmigen aus feinen Nadeln zusammengesetzten Massen aus, ist ohne Geruch und Geschmack, löst sich nicht in Wasser, nicht bedeutend in Alkohol und Aether, schmilzt bei 190⁰ und zersetzt sich in höherer Temperatur; nach dem Schmelzen erstarrt er nicht wieder krystallinisch und setzt sich auch aus der weingeistigen Lösung in Oeltropfen ab. Von Kali und Am-

moniak wird er in geringer Menge mit gelber Farbe gelöst und Säuren erzeugen in diesen Lösungen einen gelblichweissen Niederschlag.

Die Ansicht, dass die Verbindung $C_7H_6O_2$ ein Alkohol sei, ist noch nicht durch die künstliche Bildung zusammengesetzter Aether bestätigt.

§. 383. Athamantin, $C_{24}H_{30}O_7\left[2\left(\begin{matrix}C_5H_9O\\C_7H_5O\end{matrix}\right\}O\right)+H_2O?\right]$. — Von Schnedermann und Winkler 1844 (Ann. 51, 315) untersucht. Es findet sich in der Wurzel und dem halbreifen Samen von Athamantha oreoselinum (nicht in den Blättern und in A. cervaria und A. libanotis). — Der weingeistige Auszug der genannten Pflanzentheile wird der freiwilligen Verdunstung überlassen, das ausgeschiedene Athamantin in Weingeist von 60 bis 65 Proc. in der Wärme in solcher Menge gelöst, dass die Flüssigkeit beim Erkalten fast klar bleibt, und die Lösung an einen kalten Ort gestellt. Das Athamantin krystallisirt dann in Nadeln aus, während es sich aus einer heiss gesättigten weingeistigen Lösung beim Erkalten ölig abscheidet. — Es bildet so dargestellt eine lockere, leichte, atlasglänzende aus verfilzten, feinen Nadeln gebildete Masse, zuweilen gemengt mit grösseren, vierseitigen Prismen, welche letztere sich dann auch bilden, wenn das ölig abgeschiedene Athamantin mit dem darüber stehenden Weingeist längere Zeit an einem warmen Orte verweilt. Es riecht, namentlich in der Wärme, eigenthümlich ranzig und schmeckt bitterlich, hinterher kratzend, löst sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist, Aether, Terpentinöl und den fetten Oelen; das in feinen Nadeln Krystallisirte schmilzt bei 59° bis 60°, das in grossen Prismen Angeschossene bei ungefähr 79°, beim Erkalten bildet es erst eine weiche Masse, die allmälig krystallinisch wird; in sehr hoher Temperatur zersetzt es sich und liefert neben anderen Producten viel Valeriansäure.

Das Athamantin absorbirt trocknes Salzsäuregas und schweflige Säure. Beim Einwirken der Gase verflüssigt sich die Masse anfangs und erstarrt später durch Ausscheidung von Krystallen, welche die Zusammensetzung $C_{24}H_{30}O_7, 2HCl$ und $C_{24}H_{30}O_7, SO_2$ zu haben scheinen. Die Metamorphosen beider Verbindungen scheinen sehr ähnlich, sind aber nur bei der Salzsäureverbindung genauer untersucht. Beim Erhitzen wird sie dünnflüssiger, entwickelt unter Aufschäumen Salzsäure und giebt ein aus Valeriansäure bestehendes Destillat, während Oroselon zurückbleibt:

$$2\left(\begin{matrix}C_5H_9O\\C_7H_5O\end{matrix}\right\}O\right), H_2O = 2C_5H_{10}O_2 + C_{14}H_{10}O_3.$$

Athamantin. Valeriansäure. Oroselon.

Die Salzsäureverbindung löst sich leicht in Alkohol und Aether und die alkoholische Lösung zerlegt sich beim Verdunsten in Oroselon, Valeriansäureäther und Salzsäure. Auch in heissem Wasser ist sie löslich und beim Erkalten krystallisirt Oroselonalkohol heraus:

$$2\left(\begin{matrix}C_5H_9O\\C_7H_5O\end{matrix}\right\}O\right), H_2O + H_2O = 2C_5H_{10}O_2 + 2C_7H_6O_2.$$

Athamantin. Valeriansäure. Oroselonalkohol.

Concentrirte Schwefelsäure zerlegt das Athamantin in Valeriansäure und eine Substanz, die wahrscheinlich Oroselonalkohol ist. — Alkalien lösen das Athamantin mit brauner Farbe unter Bildung eines valeriansauren Salzes und einer durch Säuren fällbaren gelblichweissen, amorphen Substanz, die mit dem Oroselon in ihren Eigenschaften Aehnlichkeit besitzt.

Das Athamantin löst sich in kalt gehaltener rauchender Salpetersäure und Wasser fällt einen amorphen, gelben, pulvrigen Körper, der in Alkohol, Aether und Ammoniak leicht löslich und vielleicht $C_{24}H_{27}(NO_2)_3O_7$ zusammengesetzt ist (Geyger, Ann. 110, 359). — Wässriges Brom verwandelt es in eine gelbe harzige Masse. Verdünntes Chlorwasser vorsichtig zu der mit Wasser vermischten weingeistigen Athamantinlösung gesetzt, fällt eine hellgelbe, harzige Substanz ($C_{24}H_{29}ClO_7$?), im trocknen Chlorgase wird es gelb und dickflüssig und entwickelt Valeriansäure (Geyger l. c.).

§. 384. Peucedanin, Imperatorin, $C_{12}H_{12}O_3\ \left(\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\C_5H_7O\end{matrix}\right\}O\right)$. — Das Peucedanin wurde von Schlatter (Ann. 5, 201) in der Wurzel von Peucedanum officinale, das Imperatorin von Osann (Buchn. Repert. 39, 26) in der Wurzel von Imperatoria obstruthium entdeckt und die Identität beider Verbindungen von Wagner (Journ. f. prakt. Chem. 62, 275) nachgewiesen. Untersucht wurden sie vorzüglich noch von Wackenroder (Archiv der Pharm. 37, 341), Erdmann (Journ. f. prakt. Chem. 16, 42) und Bothe (ibid. 46, 371).

Alte, lufttrockne und fein zerschnittene Wurzel (1 Kilogr.) wird in einem Verdrängungsapparat mit Weingeist von 75 Proc. (zuerst mit 3 Liter, dann noch mit 1 Liter und zuletzt mit 1 Liter Wasser) bei gewöhnlicher Temperatur ausgezogen, der Auszug unter 60° (auf 1 Liter) verdunstet, worauf er sich beim Stehen in eine untere wässrige und obere braune, harzähnliche Schicht theilt. Letztere erstarrt nach dem Ausbreiten auf einer Porzellanschale nach einigen Tagen zu einer körnig krystallinischen Masse, die man durch Pressen zwischen Fliesspapier vom Oel befreit und mit dicker Kalkmilch kocht. Die beim Erkalten sich absetzende käseartige Kalkverbindung wird mit Essigsäure zerlegt und das in braunen Flocken ausgeschiedene Peucedanin durch Umkrystallisiren aus kaltem Alkohol gereinigt. — Das Peucedanin krystallisirt in farblosen, stark glänzenden Prismen ohne Geruch und Geschmack, schmilzt bei 75°, erstarrt sehr langsam beim Erkalten und bräunt sich bei 130°, wobei geringe Sublimation stattfindet; es ist unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist, Aether, den flüchtigen und fetten Oelen, auch von Alkalien wird es gelöst und von Säuren wieder aus den Lösungen gefällt.

Bei Behandlung mit weingeistigem Kali zerfällt es in Angelicasäure und Oroselonalkohol:

$$\underset{\text{Peucedanin.}}{\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\C_5H_7O\end{matrix}\right\}O} + H_2O = \underset{\substack{\text{Oroselon-}\\\text{alkohol.}}}{C_7H_6O_2} + \underset{\substack{\text{Angelica-}\\\text{säure.}}}{C_5H_8O_2}.$$

Salpetersäure erzeugt aus dem Peucedanin Nitropeucedanin und Styphninsäure. (Bothe.)

Nitropeucedanin, $\text{Є}_{12}H_{11}(N\Theta_2)\Theta_3$. — In auf 60° erwärmte Salpetersäure trägt man reines Peucedanin in kleinen Mengen, jedesmal bis zur erfolgten Auflösung wartend; beim Erkalten krystallisirt Nitropeucedanin als blättrige Masse, die man abpresst und aus heissem Alkohol umkrystallisirt. — Farblose, biegsame Krystallblättchen, ziemlich leicht in Alkohol und Aether, nicht in Wasser löslich, über 100° schmelzend und sich zersetzend.

Bei 100° absorbirt das Nitropeucedanin trocknes Ammoniakgas und verwandelt sich in Nitropeucedamid, $\text{Є}_6H_{12}(N\Theta_2)N\Theta_2$, nach der Gleichung:

$$\text{Є}_6H_{11}(N\Theta_2)\Theta_3 + NH_3 = H_2\Theta + \text{Є}_6H_{12}(N\Theta_2)N\Theta_2;$$

Nitropeucedanin. Nitropeucedamid.

dieselbe Verbindung entsteht bei Behandlung des Nitropeucedanins mit weingeistigem Ammoniak. Es krystallisirt in rhombischen diamantglänzenden Prismen, die leicht in Alkohol und Aether, nicht in Wasser löslich sind und von Säuren und Alkalien in Ammoniak und Nitropeucedanin zersetzt werden.

Aromatische Verbindungen.

§. 385. Es ist wohl kaum möglich, specifische Unterschiede zwischen den Gliedern dieser Gruppe und den bisher abgehandelten aufzustellen; es finden sich viele Körper, die sowohl ihren Zersetzungen als Verbindungsverhältnissen nach eben so gut der einen als der anderen Abtheilung zugezählt werden können. Sucht man nach Reactionen, welche die Chemiker veranlasst haben mögen, diese gewiss ganz zweckmässige Theilung der organischen Verbindungen einzuführen, so lassen sich allerdings einige finden, die bei den Verbindungen der einen Abtheilung in der Regel, bei denen der anderen sehr selten eintreten. Das Verhalten der Salpetersäure kann hier beispielsweise angeführt werden: Die meisten der schon beschriebenen Verbindungen werden bei anhaltendem Kochen mit derselben in Oxalsäure oder homologe Säuren verwandelt, während die aromatischen Verbindungen sehr oft in Nitroverbindungen — Pikrinsäure, Binitrobenzin, Binitrobenzoesäure u. s. w. — übergeführt werden. Ferner weicht z. B. das Verhalten der Aldehyde gegen Ammoniak in den beiden Gruppen sehr von einander ab (siehe unten), jedoch finden wir es bei dem Furfurol (§. 265) ganz so wie bei den aromatischen Aldehyden.

Durch tief eingreifende Zersetzungen, z. B. durch trockne Destillation, kann man häufig aus Gliedern der fetten Säurengruppe aromatische Verbindungen erhalten — aus Alkohol oder Essigsäure Benzol und Phenylalkohol, wenn sie in Dampfform durch glühende Röhren geleitet werden —, durch glatte mit Gleichungen zu verfolgende Reactionen dagegen nur selten. — Bildung der Benzoesäure aus Aceton (S. 298).

Auch aus der Basicität der Elemente können wir nicht, wie es bisher so häufig der Fall war, die Basicität der Radicale berechnen (vergl. §. 5), oder wir müssten eine andere Atomigkeit als $\text{C} =$ vieratomig, $\text{C}_2 =$ sechsatomig u. s. w. annehmen. Schon das einfachste Radical der aromatischen Verbindungen, Phenyl, C_6H_5, zeigt sich nicht neunatomig, wie die Rechnung nach obiger Annahme ergiebt, sondern in allen seinen Verbindungen einatomig. Leitet man die Basicität der Radicale dagegen aus den Eigenschaften seiner Verbindungen ab, so wird man einen überraschenden Parallelismus zwischen vielen Reihen der fetten Säurengruppe und der aromatischen Gruppe bemerken.

Den Ausgangspunkt in der Gruppe der fetten Säuren bildeten die mit dem Weingeist homologen Alkohole; bei den aromatischen Verbindungen finden wir zwei isomere Reihen homologer Alkohole, die Phenyl- und Benzylreihe, von denen schwierig anzugeben ist, welche dem Holzgeist, Weingeist u. s. w. entspricht, welche zur Benzoesäure, Toluylsäure in demselben Verhältniss steht, wie Holzgeist, Weingeist u. s. w. zur Ameisensäure, Essigsäure u. s. w.

Es lassen sich daher die folgenden parallelen Reihen aufstellen:

$\left.\begin{matrix}\text{Є}H_3\\H\end{matrix}\right\}\Theta$, Methylalkohol.	$\left.\begin{matrix}\text{Є}_6H_5\\H\end{matrix}\right\}\Theta$. Phenylalkohol.	
$\left.\begin{matrix}\text{Є}_2H_5\\H\end{matrix}\right\}\Theta$, Aethylalkohol.	$\left.\begin{matrix}\text{Є}_7H_7\\H\end{matrix}\right\}\Theta$, Cressylalkohol.	$\left.\begin{matrix}\text{Є}_7H_7\\H\end{matrix}\right\}\Theta$. Benzylalkohol.
$\left.\begin{matrix}\text{Є}H_3\\Cl\end{matrix}\right\}$, Methylchlorür.	$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\Cl\end{matrix}\right\}$. Phenylchlorür.	
$\left.\begin{matrix}\text{Є}_2H_5\\Cl\end{matrix}\right\}$, Aethylchlorür.	$\left.\begin{matrix}\text{Є}_7H_7\\Cl\end{matrix}\right\}$, Cressylchlorür.	$\left.\begin{matrix}\text{Є}_7H_7\\Cl\end{matrix}\right\}$. Benzylchlorür.
$\left.\begin{matrix}\text{Є}H_3\\H\end{matrix}\right\}$, Methylwasserstoff.	$\left.\begin{matrix}\text{Є}_6H_5\\H\end{matrix}\right\}$. Phenylwasserstoff (Benzol).	
$\left.\begin{matrix}\text{Є}_2H_5\\H\end{matrix}\right\}$, Aethylwasserstoff.	$\left.\begin{matrix}\text{Є}_7H_7\\H\end{matrix}\right\}$. Benzylwasserstoff oder Cressylwasserstoff (Toluol).	
$\left.\begin{matrix}\text{Є}H_3\\H\\H\end{matrix}\right\}N$, Methylamin.	$\left.\begin{matrix}\text{Є}_6H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N$. Phenylamin (Anilin).	
$\left.\begin{matrix}\text{Є}_2H_5\\\text{Є}_2H_5\\\text{Є}_2H_5\end{matrix}\right\}N$, Triäthylamin.		$\left.\begin{matrix}\text{Є}_7H_7\\\text{Є}_7H_7\\\text{Є}_7H_7\end{matrix}\right\}N$. Tribenzylamin.
$\left.\begin{matrix}\text{Є}_2H_3\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta$, oder $\left.\begin{matrix}\text{Є}(\text{Є}H_3)\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta$, oder $\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\text{Є}H_3\\\text{Є}\Theta\end{matrix}\right\}\\H\end{matrix}\right\}\Theta$, Essigsäure oder Methylameisensäure.		$\left.\begin{matrix}\text{Є}_7H_5\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta$, oder $\left.\begin{matrix}\text{Є}(\text{Є}_6H_5)\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta$, oder $\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\text{Є}_6H_5\\\text{Є}\Theta\end{matrix}\right\}\\H\end{matrix}\right\}\Theta$, Benzoesäure oder Phenylameisensäure.

Zersetzung dieser Säuren bei der Destillation mit Alkalien:

$$\left.\begin{matrix}\text{Є}(\text{Є}H_3)\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta = \text{Є}\Theta_2 + \left.\begin{matrix}\text{Є}H_3\\H\end{matrix}\right\}.$$

Methylwasserstoff.

$$\left.\begin{matrix}\text{Є}(\text{Є}_6H_5)\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta = \text{Є}\Theta_2 + \left.\begin{matrix}\text{Є}_6H_5\\H\end{matrix}\right\}.$$

Phenylwasserstoff (Benzol).

Die Alkohole der Phenylreihe liefern bei Behandlung mit oxydirenden Substanzen keine der Benzoesäure homologe Säure, die Alkohole der Benzylreihe verhalten sich aber bei der Oxydation wie der Weingeist: wie sich dieser erst in Acetaldehyd, dann in Essigsäure verwandelt, so jener in Benzaldehyd und Benzoesäure. — Es ist endlich noch zu bemerken, dass wir von mehreren aromatischen Säuren zwei Modificationen kennen — Benzoesäure und Salylsäure, αToluylsäure und βToluylsäure.

Die den zweibasischen Glycolalkoholen und überhaupt den mehrsäurigen Alkoholen in der Gruppe der fetten Säuren entsprechenden Verbindungen sind in der Gruppe der aromatischen Verbindungen unbekannt.

Die Säuren, welche sich zur Benzoesäure verhalten, wie die Glycolsäure und Oxalsäure zur Essigsäure, sind dagegen schon aufgefunden:

$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O$, Essigsäure.	$\left.\begin{matrix}C_2H_2O\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$, Glycolsäure.	$\left.\begin{matrix}C_2O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$. Oxalsäure.
$\left.\begin{matrix}C_3H_5O\\H\end{matrix}\right\}O$, Propionsäure.	$\left.\begin{matrix}C_3H_4O\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$, Milchsäure.	$\left.\begin{matrix}C_3H_2O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$. Malonsäure.
$\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\H\end{matrix}\right\}O$, Benzoesäure.	$\left.\begin{matrix}C_7H_4O\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$. Salicylsäure (Benzlactinsäure).	
$\left.\begin{matrix}C_8H_7O\\H\end{matrix}\right\}O$, Toluylsäure.	$\left.\begin{matrix}C_8H_6O\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$, Kressotinsäure (Tolactinsäure).	$\left.\begin{matrix}C_8H_4O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$. Phtalsäure.

Der Milchsäure entsprechen bei den aromatischen Verbindungen zwei isomere Säuren, $C_7H_6O_3$, Salicylsäure und Benzlactinsäure (Oxybenzoesäure), von denen schwierig mit Sicherheit anzugeben ist, welche die eigentlich correspondirende Säure ist. Auch zwei Verbindungen sind bekannt, die zur Salicylsäure und Benzlactinsäure sich verhalten, wie Alanin zur Milchsäure:

$C_3H_7NO_2$, Alanin.	$C_3H_6O_3$. Milchsäure.
$C_7H_7NO_2$, Anthranilsäure.	$C_7H_6O_3$. Salicylsäure.
$C_7H_7NO_2$, Benzalanin (Amidobenzoesäure).	$C_7H_6O_3$. Benzlactinsäure (Oxybenzoesäure).

Wie aus dem Alanin mit salpetriger Säure die Milchsäure dargestellt werden kann, so erhält man aus der Anthranilsäure die Salicylsäure und aus dem Benzalanin die Benzlactinsäure. — Der Darstellung des Alanins aus der Propionsäure (durch Erhitzen der Chlorpropionsäure mit Ammoniak) entspricht die Darstellung der Benzlactinsäure aus der Benzoesäure (durch Behandlung der Nitrobenzoesäure mit Schwefelammonium); dieses scheint der Ansicht günstig, dass die correspon-

direnden Verbindungen Alanin und Benzalanin, sowie Milchsäure und Benzlactinsäure sind. Ich habe es daher vorgezogen, die Amidobenzoesäure Benzalanin und die Oxybenzoesäure Benzlactinsäure (und ähnlich die homologen und correspondirenden Verbindungen) zu nennen.

In demselben Verhältniss, wie die Acrylsäuren (§. 215) zu den mit der Essigsäure homologen Säuren stehen, steht auch die Zimmtsäure zur Benzoesäure; wie jene beim Schmelzen mit Kalihydrat Essigsäure und eine mit ihr homologe Säure liefern, so giebt diese bei gleicher Behandlung Essigsäure und Benzoesäure.

Es ist in neuerer Zeit eine wichtige Zersetzung der salpetrigen Säure mit mehreren vom Typus Ammoniak sich ableitenden Verbindungen entdeckt (Griess, Ann. 213, 201 und 334; 117, 1; Supplement 1861, 1, 100), welche hier als Nachtrag zu den §. 41 erwähnten Reactionen angeführt werden soll. Diese neue Reaction besteht darin, dass an die Stelle von 3 At. H eine äquivalente Menge des in so vielen Fällen dreiatomig erscheinenden Stickstoffs, also 1 At. N, tritt; schon bei der Vergleichung der empirischen Formeln zeigt sich dieses Verhältniss deutlich:

$C_6H_5N_3O_5$ Amidodinitrophenylalkohol.	liefert	$C_6H_2N_4O_5$. Azodinitrophenylalkohol.
$2\,C_7H_7NO_2 = C_{14}H_{14}N_2O_4$ 2 Mol. Benzalanin.	„	$C_{14}H_{11}N_3O_4$. Azobenzalanin.
$2\,C_8H_9NO_3 = C_{16}H_{18}N_2O_6$ 2 Mol. Anisalanin.	„	$C_{16}H_{15}N_3O_6$. Azoanisalanin.
$2\,C_6H_7N = C_{12}H_{14}N_2$ 2 Mol. Anilin.	„	$C_{12}H_{11}N_3$. Azophenyldiamin.
$C_{12}H_{11}N_3$ Azophenyldiamin.	„	$C_{12}H_8N_4$. Diazophenyldiamin.
$C_6H_7N_3O_2$ Nitrophenyldiamin.	„	$C_6H_4N_4O_2$. Azonitrophenyldiamin.

Die neuen Verbindungen bilden sich nach der Gleichung:

$$C_6H_5N_3O_5 + NHO_2 = C_6H_2N_4O_5 + 2\,H_2O.$$
Amidodinitrophenylalkohol. — Azodinitrophenylalkohol.

$$C_{14}H_{14}N_2O_4 + NHO_2 = C_{14}H_{11}N_3O_4 + 2\,H_2O.$$
2 Mol. Benzalanin. — Azobenzalanin.

Bemerkenswerth ist, dass in den meisten Fällen der Stickstoff an die Stelle von 3 At. H tritt, die zwei Molecülen der ursprünglichen Verbindung angehören und dadurch das Zusammentreten dieser beiden Molecüle zu einem einzigen bewirken; wird bei gewissen Zersetzungen das Atom N wieder durch einatomige Radicale ersetzt, so tritt auch wieder Zerfallen in 2 Mol. ein. Z. B.:

$$C_{14}H_{11}N_3O_4 + HCl = C_7H_5ClO_2 + C_7H_7NO_2.$$
Azobenzalanin. — Chlorbenzoesäure. — Benzalanin.

Einsäurige Alkohole, $\left.\begin{matrix}C_nH_{2n-7}\\H\end{matrix}\right\}O$.

§. 386.

	Formel und Gewicht eines Molecüls.		Schmelzpunkt.	Siedepunkt.	Spec. Gewicht.	Spec. Gew. d. Dampfes (ber.).	Spec. Volumen (ber.).
Phenylalkohol (Carbolsäure)	$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}O$	94	34° bis 35°	188°	1,0597 bei 32°,9 (1,0808 bei 0°)	3,25	106,8
Cressylalkohol	$\left.\begin{matrix}C_7H_7\\H\end{matrix}\right\}O$	108		203°		3,78	128,8
Phlorylalkohol	$\left.\begin{matrix}C_8H_9\\H\end{matrix}\right\}O$	122	(bei — 18° noch flüssig)	ungefähr 220°	1,0374 bei 12°	4,22	150,8
Thymylalkohol....	$\left.\begin{matrix}C_{10}H_{13}\\H\end{matrix}\right\}O$	150	44°	230°		5,19	194,8

Die beiden ersten Glieder bilden sich häufig bei trockner Destillation organischer Substanzen (Steinkohle, Holz u. s. w.), der Phlorylalkohol ist nur aus dem Phloretin dargestellt, der Thymylalkohol kommt in einigen flüchtigen Oelen vor. — Der Phenylalkohol ist ausserdem Zersetzungsproduct sehr vieler organischer Stoffe (vergl. §. 387).

Die Alkohole und Säuren haben die Eigenschaft gemeinschaftlich, dass in ihnen der typische Wasserstoff durch Metalle ersetzt werden kann, bei den Säuren ist diese Substitution nur viel leichter zu bewirken; bei dieser Alkoholgruppe findet die Bildung der Salze jedoch eben so leicht, wie bei den Säuren Statt und man rechnet sie daher häufig zu den Säuren, nennt z. B. den Phenylalkohol eben so oft Carbolsäure.

Eine für die früher beschriebenen einsäurigen Alkohole (Weingeist und seine Homologen, Acrylalkohol) sehr charakteristische Eigenschaft fehlt diesen, sie lassen sich nämlich nicht durch oxydirende Substanzen in Aldehyde und Säuren überführen, die zu ihnen in demselben Verhältniss ständen, wie Acetaldehyd und Essigsäure zum Weingeist.

Es bilden sich bei Behandlung mit Braunstein und Schwefelsäure (ausser aus dem Thymylalkohol) noch wenig untersuchte, harzige Producte. Salpetersäure erzeugt Nitrosubstitutionsproducte, die starke Säuren sind und von welchen namentlich die Trinitroverbindung (z. B. $C_6H_3(NO_2)_3O$) leicht zu erhalten ist. Auch Chlor und Brom wirken nicht wie auch Weingeist, sondern veranlassen wieder die Entstehung von Substitutionsproducten.

Von den Aethern sind nur einige der Doppeläther des Phenylalkohols untersucht, die sich nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\Na\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\J\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + NaJ$$

Natrium-phenilat. Jod-äthyl. Aethyl-Phenyläther.

bilden, die aber auch auf anderen Wegen erhalten werden (z. B. der Aethyl-Phenyläther bei Destillation des äthylsalicylsauren Bariums).

Die zusammengesetzten Aether dieser Alkohole entstehen nicht beim Erhitzen mit den Säuren, auch nicht wenn noch eine stärkere Säure (Schwefelsäure oder Salzsäure) zugefügt wird, können aber bei Einwirkung der Säurechlorüre auf die Alkohole erhalten werden. Für einzelne, z. B. Benzoesäure-Phenyläther, giebt es noch andere Methoden. — Die Chlorüre der Alkohole sind noch wenig untersucht. Die Cyanüre sind zugleich die Nitrile der Benzoesäure und ihrer Homologen, — z. B. Phenylcyanür, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\Cy\end{matrix}\right\}$, ist identisch mit dem Benzonitril —, und beim Kochen mit Alkalien liefern sie die Säuren der Benzoesäurereihe.

Die Kohlenwasserstoffe, C_nH_{2n-6} (Benzol, C_6H_6, Toluol, C_7H_7, u. s. w.), verhalten sich vielleicht zu diesen Alkoholen, wie die Kohlenwasserstoffe, C_nH_{2n+2}, zu den Alkoholen, $C_{2n}H_{n+2}O$ (wie Aethylwasserstoff, C_2H_6, zum Weingeist, C_2H_6O); sie können aber auch in demselben Verhältniss zu den mit dem Benzylalkohol homologen Alkoholen stehen.

Die vom Typus Ammoniak sich ableitenden Verbindungen dieser Gruppe endlich sind das Anilin, C_6H_7N $\left(\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N\text{, Phenylamin}\right)$, und die damit homologen Basen.

Wird durch diese Alkohole Kohlensäure geleitet, während sich Natrium in ihnen auflöst, so bilden sich die Säuren $C_nH_{2n-8}O_3$ (Salicylsäure und ihre Homologen).

§. 387. **Phenylalkohol, Carbolsäure, Phenol,** $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}O$. — Der von **Runge** (Pogg. Ann. 31, 69; 32, 308) und **Laurent** (Journ. f. prakt. Chem. 25, 401) aus dem Steinkohlentheer dargestellte Phenylalkohol ist lange mit dem Kreosot **Reichenbach's** (Schweigger's Journ. 66, 301 und 345; 67, 1 und 57; 68, 352) aus Buchenholztheer verwechselt und noch jetzt wird sehr häufig unter dem Namen Kreosot ein fast reiner Phenylalkohol in den Handel gebracht. — Das aus Steinkohlentheeröl zwischen 150° bis 200° Uebergehende wird mit gesättigter Kalilauge und Kalihydrat vermischt, der weisse Krystallbrei in heissem Wasser gelöst, das aufschwimmende Oel abgehoben und die untere alkalische Flüssigkeit mit Salzsäure neutralisirt. Der sich abscheidende Phenylalkohol wird mit wenig Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium entwässert, rectificirt, auf — 10° erkältet und der flüssig gebliebene Theil von den Krystallen des reinen Phenylalkohols bei Luftabschluss abtropfen gelassen.

Ausser bei der Destillation der Steinkohlen, Knochen und des Holzes tritt der Phenylalkohol bei der Destillation des Benzoeharzes, Harzes von Xantorrhoea hastilis, vieler Verbindungen der Salicylgruppe, z. B. Salicylsäure mit Kalk:

$$C_7H_6O_3 = C_6H_6O + CO_2,$$

des benzoesauren Kupfers, der Chinasäure, des chromsauren Pelosins u. s. w. auf. Sie ist nachgewiesen im Castoreum und im Harn der Menschen, Pferde und Kühe.

Der Phenylalkohol krystallisirt in langen, farblosen Nadeln, riecht eigenthümlich (nach Bibergeil) und schmeckt stark brennend und ätzend. Die Krystalle des Phenylalkohols schmelzen bei 34⁰ bis 35⁰ und erstarren unter bedeutender Contraction, die geringste Menge Wasser erniedrigt den Schmelz- und Erstarrungspunkt bedeutend; er siedet bei 188⁰, brennt angezündet mit stark russender Flamme und besitzt bei 32⁰,9 (im geschmolzenen Zustande) das spec. Gew. 1,0597. In Wasser ist er wenig, in Alkohol, Aether und concentrirter Essigsäure sehr leicht löslich. — Der Phenylalkohol erzeugt auf der Haut braune und weisse Flecken und wirkt selbst in kleinen Dosen giftig. Ein erst in eine wässrige Lösung des Phenylalkohols, dann in verdünnte Salzsäure getauchter Fichtenspan wird in der Sonne nach einiger Zeit blau; mit wenig Ammoniak versetzter Phenylalkohol giebt auf Zusatz von Chlorkalk eine blaue Färbung; beim Vermischen mit etwas concentrirter Schwefelsäure, Verdünnen mit Wasser und Neutralisation mit kohlensaurem Barium erhält man ein Filtrat, das von Eisenchlorid schön violett gefärbt wird. — Der Phenylalkohol reagirt nicht auf Lackmus und zerlegt nicht die kohlensauren Salze. Die Salze des Phenylalkohols werden durch Digestion mit den Oxydhydraten oder durch Fällung erhalten.

Carbolsaures Ammonium. Ammoniak wird von der Carbolsäure unter Wärmeentwickelung verschluckt und das Salz liefert bei 300⁰ in zugeschmolzenen Röhren Anilin (vergl. dieses). — Carbolsaures Kalium. Kalium löst sich unter Wasserstoffentwickelung in Carbolsäure und es bildet sich eine aus dem Kaliumsalz bestehende Krystallmasse; dieselbe Verbindung entsteht beim Vermischen mit concentrirter Kalilauge. — Carbolsaures Barium, $C_6H_5BaO + H_2O$ (?). Die Lösung der Carbolsäure in Barytwasser liefert beim Verdunsten Krystallrinden dieser Verbindung. — Carbolsaures Blei. Bleiessig fällt aus der wässrigen Lösung der Carbolsäure einen weissen käsigen Niederschlag, der bei 138⁰ gelblich wird und zusammenbackt und bei 200⁰ schmilzt. Die weingeistige Lösung der Carbolsäure mit nur so viel Bleiessig vermischt, dass der Niederschlag sich beim Umschütteln noch löst, liefert beim Verdunsten ein wasserhelles Oel (C_6H_5PbO?), das auf Zusatz von Wasser basisches Salz abscheidet. Bleioxyd löst sich in kochender Carbolsäure zu einer dicken Flüssigkeit, welche auf Zusatz von einem Tropfen Weingeist zu einer weissen Masse erstarrt und sich etwas in kochendem Weingeist löst.

Mit oxydirenden Substanzen ist aus dem Phenylalkohol weder ein Aldehyd, C_6H_4O, noch eine Säure, $C_6H_4O_2$, hervorgebracht. Er färbt sich mit Chromsäure schwarz, erwärmt sich beim Auftröpfeln auf Bleisuperoxyd und tritt dann an Wasser eine Blei enthaltende Substanz ab und reducirt das Metall aus Quecksilberoxyd oder salpetersaurem Quecksilber.

Chlor entwickelt aus dem Phenylalkohol Salzsäuregas und erzeugt Bi- und Trichlorphenylalkohol; Salzsäure und chlorsaures Kalium verwandeln ihn zuerst in eine rothbraune Masse, die auch Chlorsubstitutionsproducte enthält, und zuletzt in Chloranil, $\text{Є}_6 Cl_4 \Theta_2$. — Brom wirkt wie Chlor. Ueber Jod scheint sich der Phenylalkohol unverändert destilliren zu lassen. — Phosphorchlorid zerlegt ihn unter heftiger Wärmeentwickelung in Phenylchlorür und Phosphorsäure-Phenyläther, zugleich tritt Phosphoroxychlorid auf; wahrscheinlich gehen zwei Zersetzungen neben einander vor sich:

$$PCl_5 + \left.\begin{matrix}\text{Є}_6H_5\\ H\end{matrix}\right\}\Theta = PCl_3\Theta + \left.\begin{matrix}\text{Є}_6H_5\\ Cl\end{matrix}\right\} + HCl.$$

Phosphorchlorür.

$$PCl_5 + 4\left.\begin{matrix}\text{Є}_6H_5\\ H\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}P\Theta\\ (\text{Є}_6H_5)_3\end{matrix}\right\}\Theta_3 + \left.\begin{matrix}\text{Є}_6H_5\\ Cl\end{matrix}\right\} + 4HCl.$$

Phosphorsäure-Phenyläther.

Phosphorchlorür scheint anfangs dem Phosphorchlorid ähnlich zu wirken, aber der entstehende phosphorigsaure Phenyläther wird in der Wärme zersetzt, wobei auch Benzol auftritt. Mit Jodphosphor entsteht Phenyljodür.

Chlorthionyl ($S\Theta Cl_2$) und Halbchlorschwefel (S_2Cl_2) wirken mit solcher Heftigkeit auf Phenylalkohol, dass man zur Mässigung mit Aether verdünnen muss. Bei mehrtägigem Erhitzen mit dem Chlorthionyl und Aether entwickeln sich Salzsäure und schweflige Säure und es entsteht eine zähe, schwarze Masse (Carius, Ann. 111, 108).

Concentrirte Salpetersäure wirkt sehr energisch auf den Phenylalkohol und bildet aus ihm Trinitrophenylalkohol (Pikrinsäure); bei Anwendung verdünnterer Säure entstehen Nitro- und Binitrophenylalkohol.

Von concentrirter Schwefelsäure wird der Phenylalkohol unter Bildung von Phenylschwefelsäure gelöst. Beim Einleiten von Kohlensäure in den Phenylalkohol, während gleichzeitig Natrium in demselben aufgelöst wird, entsteht Salicylsäure (Kolbe und Lautemann, Ann. 115, 201).

§. 388. **Chlor- und Bromsubstitutionsproducte des Phenylalkohols.** — Ausser bei directer Einwirkung des Chlors oder Broms auf Phenylalkohol (Laurent, Ann. 23, 60; 43, 212) treten sie bei der Destillation der Chlor- und Bromsubstitutionsproducte der Salicylsäure mit Kalk auf (Cahours, Journ. f. prakt. Chem. 35, 84).

Bichlorphenylalkohol, $\text{Є}_6 H_4 Cl_2 \Theta$. — Er wurde von Laurent durch Behandlung des Steinkohlentheeröls mit Chlorgas zugleich mit dem Trichlorphenylalkohol dargestellt; heisse Sodalösung nimmt nur den Trichlorphenylalkohol auf und lässt den Bichlorphenylalkohol ungelöst. — Eigenthümlich riechendes Oel, das unzersetzt verdampft, sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löst, mit wässrigem Ammoniak übergossen zu einer Krystallmasse erstarrt, die beim Stehen an der Luft wieder Am-

moniak verliert. — Beim Kochen mit Salpetersäure entstehen sehr flüchtige Nadeln.

Trichlorphenylalkohol, $€_6 H_3 Cl_3 Θ$. — Er entsteht bei Behandlung des Phenylalkohols mit Chlor (Laurent l. c.) oder mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium (Hofmann, Ann. 52, 60), bei Behandlung des Anilins mit Chlor zugleich mit Trichloranilin (Hofmann, Ann. 53, 8); beim Einleiten von Chlorgas in wässriges Saligenin und mehrmaliger Destillation des Niederschlags mit concentrirter Schwefelsäure (Piria, Journ. f. prakt. Chem. 36, 329); beim Durchleiten von Chlorgas durch in Wasser vertheilten Indigo zugleich mit etwas Trichloranilin, die man durch Destillation mit Kalilauge trennt und die zurückbleibende Kaliumverbindung des Trichlorphenylalkohols mit Säuren zerlegt (Erdmann, Journ. f. prakt. Chem. 22, 276; 25, 472).

Der Trichlorphenylalkohol krystallisirt aus Lösungen (am besten aus Steinöl) und bei der Sublimation in seideglänzenden Nadeln, schmilzt bei 44⁰ (58⁰?) zu einem farblosen Oele, erstarrt beim Erkalten strahlig und siedet bei 250⁰ unzersetzt; er riecht unangenehm durchdringend, löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, den flüchtigen und fetten Oelen, reagirt stark sauer und bildet Salze, aus deren Lösungen Säuren ihn voluminös fällen. — Rauchende Schwefelsäure löst ihn in der Wärme und beim Erkalten erstarrt die Lösung zu Nadeln. Salpetersäure löst ihn beim Sieden und beim Erkalten krystallisiren gelbe, leicht schmelz- und sublimirbare, geruchlose Schuppen. — Trichlorcarbolsaures Ammonium, $€_6 H_2 Cl_3 (NH_4) Θ$, bildet Nadeln, die schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser und in Weingeist löslich sind. Das Kalium- und Natriumsalz krystallisiren auch in Nadeln. Das Silbersalz, $€_6 H_2 Cl_3 Ag Θ$, ist ein citronengelber Niederschlag.

Quintichlorphenylalkohol, $€_6 H Cl_5 Θ$. — In Alkohol vertheiltes Chlorisatin oder Bichlorisatin wird anhaltend mit Chlor behandelt, das abgeschiedene Harz mit Alkohol ausgezogen, welcher Chloranil ungelöst lässt, und das durch Verdunsten der Alkohollösung wieder gewonnene Harz mit Kalilauge erwärmt; die beim Erkalten herauskrystallisirende Kaliumverbindung des Quintichlorphenylalkohols wird mit Salzsäure zerlegt (Erdmann, Journ. f. prakt. Chem. 22, 272; Laurent, ibid. 25, 469). — Weisse rhombische Säulen, schwieriger schmelzend und weniger flüchtig als der Trichlorphenylalkohol, bei der Destillation mit Wasser in langen Nadeln übergehend und dem Trichlorphenylalkohol ähnlich riechend. — Das Ammoniumsalz krystallisirt in schwer löslichen Blättern, das Kaliumsalz in Säulen und Nadeln; das Silbersalz, $€_6 Cl_5 Ag Θ$, ist ein citronengelber Niederschlag.

Bromphenylalkohol, $€_6 H_5 Br Θ$ (Cahours, Journ. f. prakt. Chem. 35, 84), geht bei der Destillation der Bromsalicylsäure mit Sand und etwas Baryt als farblose Flüssigkeit über.

Bibromphenylalkohol, $€_6 H_4 Br_2 Θ$ (Cahours l. c.), auf gleiche Weise aus der Bibromsalicylsäure erhalten, ist ein in der Kälte krystallisirendes Oel.

Tribromphenylalkohol, $€_6 H_3 Br_3 Θ$. — Phenylalkohol wird mit überschüssigem Brom behandelt, das Product mit verdünntem Ammoniak ausgekocht und das Filtrat mit Salzsäure zersetzt (Laurent, Ann. 43, 212). Ferner ist er aus Tribromsalicylsäure (Cahours) und bei Einwirkung des Broms auf Indigo (Erdmann) erhalten worden. — Unzersetzt destillirbare feine weisse Nadeln, die sich in Weingeist lösen und beim Kochen mit Salpeter-

säure Pikrinsäure bilden. — Das Ammoniumsalz krystallisirt in Nadeln und seine Lösung giebt mit den meisten Metallsalzen Niederschläge.

Nitroverbindungen des Phenylalkohols.

Nitrophenylalkohol (Nitrophenol, Nitrocarbolsäure), $C_6H_5(NO_2)O$. — Diese Verbindung wurde 1850 von Hofmann (Ann. 75, 358) bei Behandlung des Anilins und Phenylalkohols mit verdünnter Salpetersäure erhalten und später von ihm (Ann. 103, 347) und von Fritzsche (Ann. 110, 150) ausführlicher beschrieben. — Man vermischt mittelst einer Kältemischung abgekühlte, kleine Mengen Phenylalkohol mit concentrirter Salpetersäure und setzt sogleich Wasser hinzu; oder destillirt eine wässrige Lösung des Phenylalkohols mit Salpetersäure, wobei mit den Wasserdämpfen der Nitrophenylalkohol übergeht (Hofmann). Eine Lösung von 2 Th. Phenylalkohol in 100 Th. heissem Wasser wird mit 3 Th. concentrirter Salpetersäure destillirt, wobei wegen stossweisen Siedens Vorsicht anzuwenden ist; es geht zuerst Nitrophenylalkohol, zuletzt Binitrophenylalkohol über und es bleibt in der Retorte ein Harz, welches Isonitrophenylalkohol enthält (Fritzsche). Der Nitrophenylalkohol wird durch Destillation mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aether gereinigt. — Zolllange, hellgelbe Nadeln, die aromatisch riechen und schmecken, bei 45° (Fritzsche, 42° Hofmann) schmelzen und bei 26° wieder erstarren, bei 214° (Fr., 216° Hofm.) sieden, sich kaum in kaltem, leichter in heissem Wasser und leicht in Alkohol, Aether und Benzol lösen. Der Nitrophenylalkohol reagirt sauer und bildet beim Uebergiessen mit Alkalien scharlachroth gefärbte Salze, die in Wasser sehr leicht, im Ueberschuss des Alkali schwer löslich sind.

Das Ammoniumsalz setzt sich beim Einleiten von Ammoniak in eine ätherische Lösung des Nitrophenylalkohols in gelben blättrigen Krystallen ab. — Das Kaliumsalz, $2(C_6H_4[NO_2]KO) + H_2O$, krystallisirt aus Alkohol in orangefarbenen Nadeln. — Das Bariumsalz, $C_6H_4(NO_2)BaO$, durch Kochen von Barytwasser mit überschüssigem Nitrophenylalkohol bis zum Entweichen des Ueberschusses erhalten, schiesst in scharlachrothen Tafeln an. — Das Silbersalz, $C_6H_4(NO_2)AgO$, ist ein aus orangerothen mikroskopischen Nadeln bestehender Niederschlag, der sich in der Flüssigkeit bald in grössere Krystalle verwandelt.

Die kalische Lösung scheidet bei Behandlung mit Schwefelwasserstoff Schwefel ab und es entsteht eine in weissen Nadeln krystallisirende, in Wasser, Weingeist und Aether lösliche Substanz, $\left.\begin{array}{r}H_2\\C_6{}''H_4\end{array}\right\}N \quad \left.\begin{array}{r}C_6{}''H_4\\H\end{array}\right\}O$ (Amidophenol), die sich an der Luft, besonders in Lösung rasch schwarz färbt. (Hofmann.)

Isonitrophenylalkohol, $C_6H_5(NO_2)O$ (Fritzsche l. c.). — Von einer Mischung von 4 Th. Phenylalkohol und 100 Th. heissem Wasser mit 5 Th. concentrirter Salpetersäure und 20 Th. Wasser destillirt man die Hälfte ab (Nitrophenylalkohol), giesst die rückständige gelbe Flüssigkeit vom abgeschiedenen Harz, kocht dieses mit Wasser aus, vereinigt den Auszug mit dem Abgegossenen und fällt noch heiss mit überschüssiger Natronlauge; der gelbe, krystallinische Niederschlag — das Natriumsalz des Isonitrophenylalkohols — wird aus wenig heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, in kalt gesättigter Lösung mit Salzsäure bis zum Verschwinden der gelben Farbe

vermischt und der sich abscheidende, aus Nadeln bestehende Niederschlag aus 40° warmem Wasser umkrystallisirt. — Der Isonitrophenylalkohol krystallisirt aus Wasser und beim raschen Verdunsten der ätherischen Lösung in farblosen, feinen Nadeln, beim langsamen Verdunsten der ätherischen Lösung in grösseren Prismen; letztere färben sich an der Luft und im Lichte gelbröthlich, liefern aber beim Umkrystallisiren aus Wasser wieder farblose Krystalle. Alkohol löst ihn leicht und bei freiwilligem Verdunsten setzen sich aus der Lösung farblose Krystalle, beim Vermischen mit Wasser Oeltröpfchen ab, in welchen sich nach einiger Zeit bald gefärbte, bald farblose Krystalle bilden. — Die Krystalle sind geruchlos, schmelzen im trocknen Zustande bei etwa 110°, unter Wasser schon bei 40° bis 50°, können grösstentheils unzersetzt destillirt werden und verflüchtigen sich schon in niedrigerer Temperatur, sowie auch in geringer Menge mit Wasserdämpfen. — Der Isonitrophenylalkohol zersetzt die kohlensauren Alkalien und bildet zwei Reihen Salze, obgleich er nur einbasisch ist; den sauren Salzen kann mit Aether die Hälfte der Säure entzogen werden. — Das Kaliumsalz, $Є_6H_4(NƟ_2)KƟ + 2H_2Ɵ$, krystallisirt aus heissem Wasser beim Abkühlen in goldgelben Krystallen, wird aus wässriger Lösung durch Kali gefällt und setzt aus der mit Essigsäure vermischten Lösung Krystalle eines sauren Salzes ab. — Das Bariumsalz, $Є_6H_4(NƟ_2)BaƟ + 4H_2Ɵ$, krystallisirt aus einer Mischung des Natriumsalzes mit Chlorbarium in braungelben Tafeln; beim freiwilligen Verdunsten einer Lösung, die gleiche Molecüle dieses Salzes und des Isonitrophenylalkohols enthält, setzen sich deutliche Krystalle von der Zusammensetzung $Є_6H_4(NƟ_2)BaƟ, Є_6H_5(NƟ_2)Ɵ + 2H_2Ɵ$ ab. — Das Silbersalz, $Є_6H_4(NƟ_2)AgƟ + H_2Ɵ$, wird durch Zusatz einer kalten Lösung des neutralen Natriumsalzes zu einer Silberlösung dargestellt; es entsteht zuerst ein scharlachrother Niederschlag, der später in orangefarbene Prismen von oben angegebener Zusammensetzung übergeht. Es bilden sich Niederschläge von anderer Zusammensetzung (saure Salze), wenn heisse Lösungen oder saure Salze vermischt werden.

Der Isonitrophenylalkohol wird beim Kochen mit Schwefelnatrium kaum angegriffen, von Eisenfeile und Essigsäure unter heftiger Reaction reducirt.

Bichlornitrophenylalkohol, $Є_6H_3Cl_2(NƟ_2)Ɵ$ (Laurent, Journ. f. prakt. Chem. 40, 382). — Auf den zwischen 180° und 200° siedenden und mit Chlorgas behandelten Theil des Steinkohlentheeröls lässt man Salpetersäure einwirken, neutralisirt mit verdünntem Ammoniak, kocht mit Wasser aus und fällt aus dem Filtrat mit Salpetersäure den Bichlornitrophenylalkohol. — Er krystallisirt in gelben Säulen und löst sich leicht in Weingeist und Aether. — Das Kaliumsalz, $Є_6H_2Cl_2(NƟ_2)KƟ$, krystallisirt in glänzenden Blättern, die im reflectirten Licht gelb oder roth erscheinen.

Binitrophenylalkohol, $Є_6H_4(NƟ_2)_2Ɵ$ (Laurent, Ann. 43, 213). — Man fügt zu 10 Th. rohem (zwischen 160° bis 190° siedendem) Phenylalkohol, welcher sich in einer sehr geräumigen Porzellanschale befindet, nach und nach etwa 12 Th. käuflicher Salpetersäure, wäscht die rothbraune Masse mit Wasser, kocht sie mit verdünntem Ammoniak aus, reinigt die aus dem Filtrat nach 24 Stunden abgesetzte krystallinische Masse durch mehrmaliges Umkrystallisiren, löst sie in vielem heissem Wasser, versetzt mit Salpetersäure, filtrirt rasch von etwas braunem Harz und löst die beim Abkühlen sich absetzende Säure in kochendem Weingeist, aus dem sie beim Erkalten anschiesst. — Binitrophenylalkohol entsteht auch beim Kochen des Binitranisols mit weingeistigem Kali (Cahours, Ann. 69, 237). — Nach Griess (Ann. 113, 2) erhält man den Binitrophenylalkohol am leichtesten, wenn man in mit salpetriger Säure ge-

sättigten Weingeist so lange Pikraminsäure einträgt, als sich noch Gasentwickelung zeigt, den Weingeist dann abdestillirt und aus der rückständigen Flüssigkeit mit Wasser den Binitrophenylalkohol fällt.

Geruchlose, anfangs nicht, später sehr bitter schmeckende braungelbe Nadeln, die bei 114° schmelzen, beim Erkalten strahlig krystallinisch erstarren, in kleinen Mengen sich unzersetzt destilliren lassen, bei raschem Erhitzen verpuffen, sich kaum in kaltem, wenig in kochendem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und warmer Schwefelsäure lösen und aus der Lösung in letzterer durch Wasser wieder gefällt werden. — Der Binitrophenylalkohol färbt die Haut gelb, bildet gelbe oder morgenrothe krystallisirbare Salze, die sich alle in Wasser lösen. — Das Ammoniumsalz krystallisirt in seideglänzenden feinen Nadeln, die sich wenig in Wasser und Weingeist lösen. — Das Kaliumsalz, $2(C_6H_3[NO_2]_2KO) + H_2O$, bildet schwerlösliche gelbe glänzende Nadeln. — Das Bariumsalz, $2(C_6H_3[NO_2]_2BaO) + 5H_2O$, schiesst in dicken, morgenrothen Säulen an. — Das Silbersalz ist ein rothgelber Niederschlag.

Binitrophenylalkohol giebt mit Zink und verdünnter Schwefelsäure eine rosenrothe, mit Barytwasser und Eisenvitriol eine blutrothe Flüssigkeit und bei Digestion mit wässrigem Schwefelammonium eine schwarze Flüssigkeit, aus der sich beim Erkalten schwarzbraune Nadeln von Nitrophenaminsäure absetzen. Mit Cyankalium bildet sich eine in rothen Warzen krystallisirende Substanz. (Vergl. Trinitrophenylalkohol.)

Chlordinitrophenylalkohol, $C_6H_3Cl(NO_2)_2O$ (Griess, Ann. 109, 286). — Etwa 1 Pfund Phenylalkohol wird in der Kälte 15 Stunden mit Chlor behandelt, dann in einer geräumigen Porzellanschale nach und nach mit der dreifachen Menge käuflicher Salpetersäure vermischt und zuletzt über freiem Feuer erwärmt, bis keine rothen Dämpfe mehr kommen; wegen der Entbindung unerträglich auf Augen und Respirationsorgane wirkender Dämpfe muss die Operation im Freien vorgenommen werden. Das rothe Oel wird mit Wasser gewaschen, in das Ammoniumsalz verwandelt und dieses mit Salpetersäure zersetzt. — Hellgelbe Blättchen, die sich wenig in heissem Wasser, leichter in Alkohol und Aether lösen, bei 103° schmelzen, bei 95° wieder krystallinisch erstarren und auf dem Platinblech erhitzt unverändert sublimiren. Ihr Pulver oder Dampf reizt zum Husten und Niesen, ihr Geschmack ist bitter und die Haut wird von ihnen gelb gefärbt. — Die Salze sind schwer löslich in Wasser und bilden röthliche oder gelbe Krystalle. — Das Ammoniumsalz, $C_6H_3Cl(NO_2)_2(NH_4)O$, krystallisirt in gelben, stark glänzenden Nadeln. — Das Bariumsalz, $2(C_6H_3Cl[NO_2]_2BaO) + H_2O$, schiesst in zarten gelben Nadeln an. — Das Silbersalz, $C_6H_3Cl(NO_2)_2AgO$, ist ein Niederschlag, der sich aus heisser wässriger Lösung in carmoisinrothen Blättchen absetzt.

Von Schwefelammonium wird der Chlordinitrophenylalkohol in Chlornitroamidophenylalkohol verwandelt.

Brombinitrophenylalkohol, $C_6H_3Br(NO_2)_2O$ (Laurent, Rev. scient. 6, 65). — Binitrophenylalkohol wird in erwärmtem Brom gelöst, die beim Erkalten anschiessenden Krystalle mit wenig Weingeist gewaschen, in kochendem Aether gelöst und daraus durch freiwilliges Verdunsten krystallisiren gelassen. — Er krystallisirt aus Aether in schwefelgelben, durchsichtigen Säulen, aus kochendem Wasser und Weingeist in Nadeln, schmilzt bei etwa 110°, erstarrt beim Erkalten zu einer blättrig fasrigen Masse, und

destillirt in höherer Temperatur theilweise unzersetzt; er löst sich leicht in Aether und warmer Schwefelsäure, ziemlich leicht in kochendem Weingeist und wenig in kochendem Wasser. Die Salze sind gelb oder roth und krystallisiren gut.

Das Kaliumsalz bildet gelbe, seideglänzende, in Wasser und Weingeist wenig lösliche Nadeln. — Das Bariumsalz, $C_6H_2Br(NO_2)_2BaO + 2H_2O$, krystallisirt in leicht löslichen, dunkelgelben Nadeln. — Das Silbersalz ist ein gelber, durchscheinender Niederschlag.

Der Brombinitrophenylalkohol giebt mit Eisenvitriol und Kalk eine blutrothe Lösung.

Trinitrophenylalkohol (Trinitrocarbolsäure, Trinitrophenol, Pikrinsäure, Pikrinsalpetersäure), $C_6H_3(NO_2)_3O$. — Diese Verbindung wurde schon 1788 von Hausmann entdeckt, ihre Zusammensetzung aber erst 1827 von Liebig und 1834 von Dumas festgestellt. Sie entsteht beim Einwirken der Salpetersäure auf Phenylalkohol und Derivate desselben, auf die Verbindungen der Salicylgruppe, auf Indigo, Aloe, Benzoeharz, Harz von Xantorrhoea hastilis, Seide u. s. w. — Phenylalkohol oder die bei Darstellung der Nitro- und Binitroverbindungen erhaltenen harzigen Producte, Indigo, überhaupt die oben genannten Körper, kocht man mit starker Salpetersäure, so lange noch Einwirkung stattfindet, bringt die Flüssigkeit durch Verdunsten auf ein kleineres Volum, löst die nach dem Erkalten sich bildenden gelben Krystalle in Ammoniak, reinigt das erhaltene unreine Ammoniumsalz durch Umkrystallisiren aus heissem Weingeist und zersetzt es endlich mit Salpetersäure. — Durch Kochen des Trinitranisol mit weingeistigem Kali hat Cahours (Ann. 69, 239) eine Säure dargestellt, die er Pikranissäure nennt und die in einigen Eigenschaften etwas vom Trinitrophenylalkohol abweichen soll, aber wahrscheinlich mit diesem doch identisch ist. — Der Trinitrophenylalkohol krystallisirt in hellgelben, glänzenden Blättern, schmeckt sehr bitter, färbt Zeuge gelb, schmilzt beim Erhitzen, erstarrt beim Erkalten krystallinisch und verflüchtigt sich in höherer Temperatur unzersetzt, verpufft aber bei zu raschem Erhitzen. Der Trinitrophenylalkohol löst sich bei 5° in 160, bei 20° in 81 und bei 77° in 26 Th. Wasser, leicht in Weingeist, Aether und in heisser Schwefelsäure und fällt aus letzterer beim Verdünnen mit Wasser wieder heraus; auch Salpetersäure löst ihn reichlich ohne Zersetzung. — Er reagirt sauer und bildet gelb gefärbte, krystallisirende Salze, die beim Erhitzen heftig verpuffen.

Das Ammoniumsalz, $C_6H_2(NO_2)_3(NH_4)O$, bildet hellgelbe, glänzende Blätter, die sich leicht in Wasser, wenig in Weingeist lösen. — Das Kaliumsalz, $C_6H_2(NO_2)_3KO$, krystallisirt in langen gelben Nadeln, welche sich in 260 Th. Wasser von 15°, in 14 Th. kochendem Wasser und nicht in Weingeist lösen. — Das Natriumsalz bildet ebenfalls gelbe Nadeln, die sich leicht in kaltem Wasser lösen. — Das Bariumsalz, $2(C_6H_2[NO_2]_3BaO) + 5H_2O$, schiesst in dunkelgelben, leicht löslichen Blättchen oder Säulen an. — Das Silbersalz, $C_6H_2(NO_2)_3AgO$, besteht aus gelben, strahlig vereinigten Nadeln, welche in Wasser leicht löslich sind.

Der Trinitrophenylalkohol zerlegt sich in Chloranil und Chlorpikrin (§. 75), wenn durch seine heisse wässrige Lösung anhaltend Chlor geleitet wird, oder wenn er mit Wasser und Chlorkalk gekocht oder mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium behandelt wird (Stenhouse,

Ann. 66, 241), ebenso verhält sich Brom (Stenhouse, Ann. 91, 307). — Er entwickelt beim Erwärmen mit Braunstein und Schwefelsäure salpetrige Dämpfe; entzündet sich beim Erwärmen mit Kalium oder Phosphor; entwickelt beim Eindampfen mit Kalilauge oder Barytwasser Ammoniak unter vollständiger Zerstörung des Trinitrophenylalkohols (Wöhler, Pogg. Ann. 13, 488). In weingeistiger Lösung wird der Trinitrophenylalkohol von Schwefelammonium zu Pikraminsäure reducirt (Girard, Ann. 88, 281. — Nitrohematinsäure Wöhler's l. c.).

Wird eine Lösung des Trinitrophenylalkohols mit einer verdünnten Lösung von Cyanmetallen vermischt, so bilden sich Salze der Isopurpursäure (Hlasiwetz, Ann. 110, 289) oder Pikrocyaminsäure (Baeyer, Jahresber. 1859, 458), mit einer concentrirten Lösung eines Cyanmetalls erhitzt sich die Mischung, entwickelt Ammoniak und setzt eine rothbraune Masse ab (Baeyer).

Der Trinitrophenylalkohol geht mit vielen Kohlenwasserstoffen — z. B. denen des Steinöls, dem Benzol, Naphtalin — krystallisirende Verbindungen ein (Fritzsche, Ann. 109, 247).

Nitrophenaminsäure, $\text{Ɛ}_{12}H_8(N\Theta_2)_2(NH_2)_2\Theta_2 + 2H_2\Theta$ (?) (Gerhardt und Laurent, Ann. 75, 67). — Sie bildet sich bei Einwirkung des Schwefelammoniums aus dem Binitrophenylalkohol nach der Gleichung:

$$2\,\text{Ɛ}_6H_4(N\Theta_2)_2\Theta + 6H_2S = \text{Ɛ}_{12}H_8(N\Theta_2)_2(NH_2)_2\Theta_2 + 4H_2\Theta + 6S.$$

Die Ammoniumverbindung des Binitrophenylalkohols wird mit Schwefelammonium gelinde erwärmt, worauf heftige Einwirkung stattfindet und beim Erkalten sich dicke, bräunlichschwarze Nadeln absetzen; man zersetzt das Schwefelammonium fast vollständig mit Essigsäure, kocht, filtrirt von Schwefel und lässt krystallisiren. — Schwarzbraune Nadeln, die ein gelbes Pulver geben, sich wenig in kaltem Wasser, ziemlich in Alkohol und Aether lösen, beim Erwärmen erst das Krystallwasser verlieren, dann schmelzen und unter Entwickelung einiger Blättchen und eines braunen Oels viel Kohle hinterlassen. — Das Ammoniumsalz verliert beim Verdunsten seiner Lösung das Ammoniak. — Das Kaliumsalz, $\text{Ɛ}_{12}H_{11}KN_4\Theta_6$, bildet tiefrothe, kleine krystallinische Warzen. — Das Silbersalz, $\text{Ɛ}_{12}H_{11}AgN_4\Theta_6$, ist ein gelbbrauner Niederschlag, der aus warmen Lösungen in Blättchen krystallisirt.

Man kann auch der Nitrophenaminsäure ein halb so grosses Molecül geben, $\left.\begin{array}{r}H\\H\\ \text{Ɛ}_6H_3''(N\Theta_2)\end{array}\right\}N \quad \left.H\right\}\Theta$, und die Salze dann als saure Salze ansehen. Die ätherische Lösung der Säure giebt bei Behandlung mit salpetriger Säure eine Verbindung, Azonitrophenol, welche man als $\text{Ɛ}_6H_3N_3\Theta_3$ oder $\text{Ɛ}_{12}H_6N_6\Theta_6$ betrachten kann, je nachdem man die Formel der Nitrophenaminsäure mit 6 oder 12 At. Ɛ annimmt (Griess, Ann. 113, 211).

Pikraminsäure (Amidodinitrophenylalkohol),

$$\left.\begin{array}{r}H\\H\\ \text{Ɛ}_6H_2''(N\Theta_2)_2\end{array}\right\}N \quad \left.H\right\}\Theta,$$

(Girard, Ann. 88, 281). — Das Ammoniumsalz der Säure setzt sich in kleinen dunkelrothen Krystallen ab, wenn die alkoholische, mit Ammoniak gesättigte Lösung des Trinitrophenylalkohols mit Schwefelwasserstoff behandelt wird; aus der heissen wässrigen Lösung des Ammoniumsalzes krystallisirt nach Zusatz von Essigsäure die Pikraminsäure. — Schöne rothe Nadeln, kaum in kaltem und heissem Wasser, leichter in Alkohol und Aether löslich; die Lösung ist roth gefärbt. Die Krystalle schmelzen bei 165°, erstarren beim Erkalten krystallinisch und zersetzen sich bei stärkerem Erhitzen; auf glühenden Kohlen verbrennen sie lebhaft. Schwefelsäure und Salzsäure lösen die Krystalle mit rother Farbe, Ammoniak fällt sie wieder, beim Kochen mit Salpetersäure entsteht Trinitrophenylalkohol und Chlorgas fällt aus der wässrigen Lösung des Ammoniumsalzes einen gelben pulvrigen Körper. — Die Pikraminsäure bildet krystallisirbare Salze. — Pikraminsaures Ammonium, $C_6H_4(NH_4)N_3O_5$. Es krystallisirt in orangerothen Tafeln. — Pikraminsaures Kalium, $C_6H_4KN_3O_5$. Rothe, durchsichtige Tafeln, in Wasser ziemlich, in Alkohol wenig löslich. — Pikraminsaures Barium, $C_6H_4BaN_3O_5$. Kleine seideartige rothe und goldglänzende zu Büscheln vereinigte Nadeln, welche sich wenig in Wasser und Alkohol lösen. — Pikraminsaures Silber, $C_6H_4AgN_3O_5$. Ziegelrother, amorpher Niederschlag, der sich mit siedendem Wasser zersetzt.

Die Lösung der Pikraminsäure in Weingeist oder Salpetersäure liefert mit salpetriger Säure Azodinitrophenol (Griess, Ann. 113, 205).

Chlornitroamidophenylalkohol, $\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}N\\C_6H_2Cl(NO_2)\\H\end{matrix}\right\}O$ (Griess, Ann. 109, 291). — Chlordinitrophenylalkohol wird mit wässrigem Schwefelammonium digerirt, abgedampft, vom Schwefel filtrirt und aus dem Filtrat mit Essigsäure der Chlornitroamidophenylalkohol gefällt. — Die heisse wässrige Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem aus messinggelben, seideglänzenden, haarfeinen Nadeln bestehenden Krystallgewebe, schmeckt süsslich, hinterher bitter; die Krystalle lösen sich leicht in Alkohol und Aether, schwierig in Wasser, schmelzen bei 160°, erstarren bei 140° wieder zu einer krystallinischen Masse und sublimiren auf dem Platinblech unter theilweiser Zersetzung. Von Schwefelsäure und Salzsäure werden sie schon in der Kälte gelöst, von Salpetersäure unter Bildung rother Dämpfe zerlegt. — Die Salze sind gelb oder braunroth, die der Alkalien und alkalischen Erden leicht löslich, die der Metalle schwer löslich. — Das Ammoniumsalz, $C_6H_4Cl(NO_2)(NH_4)NO$, bildet gelbrothe Krystalle, deren wässrige Lösung blutroth ist und beim Verdunsten Ammoniak verliert. — Das Bariumsalz bildet braunrothe Krystalle, das Silbersalz ist ein braunrother Niederschlag.

Die alkoholische Lösung liefert bei Behandlung mit salpetriger Säure Azonitrochlorphenylsäure.

Azonitrophenol (Diazonitrophenol) $\left.\begin{matrix}N\\ \overset{\prime\prime}{C_6H_3}(NO_2)\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\O\end{matrix}$ (Griess, Ann. 113, 211). — Die bei Einwirkung des Schwefelammoniums auf Dinitrophenylalkohol entstehende Verbindung, die Nitrophenaminsäure, liefert bei Behandlung ihrer ätherischen Lösung mit salpetriger Säure einen bräunlichgelben, körnigen Niederschlag, der nach dem Waschen mit Aether reines Azonitrophenol ist. Die Bildung erfolgt nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}N\\ C_6\overset{\prime\prime}{H}_3(N\Theta_2)\\ H\}\Theta\end{matrix}\right\} + NH\Theta_2 = \left.\begin{matrix}N\}N\\ C_6\overset{\prime\prime}{H}_3(N\Theta_2)\}\Theta\end{matrix}\right. + 2H_2\Theta.$$

Diphenaminsäure. Salpetrige Säure. Azonitrophenol.

Das Azonitrophenol löst sich schwer in Aether, leicht in Weingeist und setzt sich daraus beim Verdunsten als körnige Masse ab, in heissem Wasser ist es schwer und nicht ohne Zersetzung löslich, indem ein Theil sich in ein rothes, amorphes Pulver verwandelt, während aus der heiss filtrirten Lösung gelbe, mikroskopische Säulen anschiessen. Die Krystalle schmecken süsslich bitter, geben ein gelbes, am Lichte hochroth werdendes Pulver und zersetzen sich bei 100° mit der grössten Heftigkeit. In kalter Schwefelsäure und Salzsäure lösen sie sich ohne Zersetzung und werden durch Wasser wieder gefällt; mit kochender rauchender Salpetersäure entsteht ein Körper, der durch Wasser in gelben Flocken gefällt wird. Das Azonitrophenol reagirt nicht auf Pflanzenfarben; wird die alkoholische Lösung mit kohlensaurem Kalium erwärmt, so entwickelt sich Stickgas und Säuren fällen aus der eingedampften Lösung einen braunrothen, amorphen Niederschlag.

Azonitrochlorphenol (Diazonitrochlorphenol),

$$\left.\begin{matrix}N\}N\\ C_6\overset{\prime\prime}{H}_2Cl(N\Theta_2)\}\Theta\end{matrix}\right.$$

(Griess, Ann. 113, 215). — Die alkoholische Lösung des Chlornitroamidophenylalkohols wird mit salpetriger Säure behandelt, oder jener in mit salpetriger Säure gesättigtem Alkohol gelöst und der in beiden Fällen erhaltene Niederschlag aus Weingeist umkrystallisirt. — Das Azonitrochlorphenol ist schwer löslich in Alkohol, Aether und heissem Wasser; aus Alkohol krystallisirt es in braunrothen säulenförmigen Krystallen, aus Aether in garbenförmig vereinigten Nadeln, aus heissem Wasser in grünlich-goldgelben Blättchen und endlich aus der Lösung in Schwefelsäure auf Zusatz von Wasser in langen fadenförmigen Krystallen; es verpufft erst über 100° und besitzt übrigens dieselben Eigenschaften wie das Azonitrophenol.

Azodinitrophenol (Diazodinitrophenol), $\left.\begin{matrix}N\}N\\ C_6\overset{\prime\prime}{H}_2(N\Theta_2)_2\}\Theta\end{matrix}\right.$

(Griess, Ann. 113, 205). — Durch eine auf 50° erwärmte Lösung der reinen Pikraminsäure in Alkohol wird salpetrige Säure geleitet; die Flüssigkeit erwärmt sich, nimmt eine gelbe Farbe an und setzt gelbe Blättchen ab, welche aus kochendem Wasser umkrystallisirt werden. — Salpetrige Säure zersetzt die in Salpetersäure gelöste Pikraminsäure auf gleiche Weise.

Das Azodinitrophenol krystallisirt in gelben Blättchen, schmeckt schwach bitter, löst sich schwierig in Alkohol und Aether, kaum in Wasser und zersetzt sich beim Kochen mit letzterem unter Abscheidung eines Harzes und rothbraunen Pulvers; beim Erhitzen verpufft es mit grosser Heftigkeit. Säuren lösen es ohne Veränderung, selbst rauchende Salpetersäure wirkt bei Siedhitze nicht ein und trocknes Chlorgas bewirkt keine Veränderung. Erwärmt man aber die alkoholische

Lösung mit kaustischen oder kohlensauren Alkalien, so entwickelt sich Stickgas und es bildet sich die Kaliumverbindung des Binitrophenylalkohols:

$$\underset{\text{Azodinitrophenol.}}{\overset{\prime\prime}{C_6H_2}(NO_2)_2\left\{\begin{matrix}N\\N\\O\end{matrix}\right.} + H_2O = \underset{\text{Binitrophenylalkohol.}}{C_6H_4(NO_2)_2O} + 2N + O.$$

Der Sauerstoff, welcher nach dieser Gleichung frei werden soll, oxydirt entweder den Alkohol, oder bildet, wenn man die Zersetzung in wässriger Lösung vornimmt, neben Binitrophenylalkohol noch ein anderes Product. — Setzt man eine alkoholische Lösung der unreinen Pikraminsäure der Einwirkung salpetriger Säure aus, so bildet sich neben geringen Mengen einer braunen Substanz nur Binitrophenylalkohol.

Isopurpursäure, Pikrocyaminsäure, $C_8H_5N_5O_6$, oder $C_8H_3N_5O_5$. — Von dieser Säure sind nur die Salze bekannt, die von Hlasiwetz (Ann. 110, 289) und von Baeyer (Jahresber. 1859, 458) untersucht wurden; ersterer gab ihr die Formel $C_8H_5N_5O_6$ und nannte sie Isopurpursäure (wegen der Aehnlichkeit ihrer Salze mit den purpursauren Salzen), letzterer nannte sie Pikrocyaminsäure, stellte die Formel $C_8H_3N_5O_5$ auf und vermuthete, dass in den von Hlasiwetz untersuchten Salzen noch 1 Mol. Krystallwasser enthalten sei. — Die Salze bilden sich beim Vermischen heisser concentrirter wässriger Lösungen der Pikrinsäure und Cyanmetalle nach der Gleichung:

$$C_6H_3N_3O_7 + 3CNK + 2H_2O = C_8H_4KN_5O_6 + CK_2O_3 + NH_3$$

(Hlasiwetz), und können als pikrinsaure Salze betrachtet werden, in welchen NO_2 durch NCy_2 substituirt ist: $C_6H_2K(NO_2)_2(NCy_2)O$ (Baeyer). Freie Blausäure wirkt auf Pikrinsäure nicht ein.

Isopurpursaures Kalium, $C_8H_4KN_5O_6$ ($C_8H_2KN_5O_5$). — Man vermischt die 60° warme Lösung von 2 Th. Cyankalium in 4 Th. Wasser mit einer heissen Lösung von 1 Th. Pikrinsäure in 9 Th. Wasser unter stetem Umrühren; die Flüssigkeit färbt sich blutroth, es tritt starker Geruch nach Blausäure und Ammoniak auf und beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einem weichen Krystallbrei, der abgepresst, mit wenig Wasser zerrieben und erhitzt, mit kaltem Wasser abgewaschen und aus einer grossen Menge heissem Wasser umkrystallisirt wird. Das Salz scheidet sich in braunrothen schuppigen Krystallen ab, die das Licht grün reflectiren, sich wenig in kaltem, leichter in siedendem Wasser und verdünntem Alkohol lösen, und schon in geringer Menge grosse Quantitäten Wasser schön roth färben. Sie verpuffen bei etwa 215° mit starkem Knall, ebenso in Berührung mit concentrirter Schwefelsäure. Ihre Lösung giebt mit Silber-, Blei-, Quecksilber- und Bariumsalzen Niederschläge, mit Kupfer-, Zink-, Strontium- und Calciumsalzen keine Niederschläge; von kohlensaurem Kalium wird das Salz aus der Lösung wieder ausgefällt; Cyan lässt sich auf gewöhnliche Art in der Lösung nicht nachweisen. Beim Glühen mit Natronkalk treten nur 3 At. N als Ammoniak auf. — Versucht man aus dem Kaliumsalz mit einer anderen Säure die Isopurpursäure abzuscheiden, so tritt Zersetzung ein; die Flüssigkeit färbt sich braungelb, es tritt ein stechender Geruch (Cyansäure?) und etwas Untersalpetersäure auf und es scheiden sich braune amorphe Flocken ab, wie sie bei Zersetzung der Cyanverbindung häufig vorkommen; die filtrirte Lösung liefert nach dem Abdampfen eine gelbbraune nicht krystallisirende Masse.

Isopurpursaures Ammonium, $C_8H_4(NH_4)N_5O_6$. — Es fällt auf Zusatz von Salmiak zu einer concentrirten Lösung des vorigen Salzes und bildet braunrothe, das Licht grün reflectirende kleine Krystalle.

Isopurpursaures Barium, $C_8H_4BaN_5O_6$, fällt als zinnoberrother Niederschlag auf Zusatz von Chlorbarium zur Lösung des Kaliumsalzes oder entsteht bei Behandlung der Pikrinsäure mit Cyanbarium; aus heissem Wasser fällt er als purpurbraunes, grün glänzendes Pulver.

Beim Vermischen der Lösung des Kaliumsalzes mit Aetzkali färbt sie sich dunkelviolett und es fällt ein ebenso gefärbter Niederschlag, der sich aber rasch zersetzt und missfarbig wird. Das Bariumsalz mit Barytwasser zusammengerieben färbt sich auch dunkelviolett, nimmt aber bald eine Missfarbe an. Aus diesen Reactionen schliesst Hlasiwetz, dass die beschriebenen isopurpursauren Salze saure sind und in ihnen noch ein zweites Atom H durch Metalle ersetzt werden kann.

Aether des Phenylalkohols.

§. 389.

	Formel und Gewicht eines Moleculs.	Siedepunkt.	Spec. Gew.	Spec. Gew. d. Dampfes (berechnet).	Spec. Vol. (berechnet).
Phenyläther	$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\\}O$ 170	260°		5,88	194,8
Methyl-Phenyläther (Anisol)	$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}\right\\}O$ 108	152°	0,991 (bei + 15°)	3,74	128,8
Aethyl-Phenyläther (Phenetol)	$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\\}O$ 122	172° (175°)		4,22	150,8
Amyl-Phenyläther (Phenamylol)	$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\\}O$ 164	224° bis 225°		5,68	216,8

Von diesen Aethern tritt der erste zugleich mit anderen Producten bei der trocknen Destillation des benzoesauren Kupfers auf. Die übrigen werden aus den Natriumverbindungen des Phenylalkohols und den Jodüren der Alkohole gewonnen, z. B.:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\Na\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\J\end{matrix}\right\} = NaJ + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O;$$

Carbolsaures Natrium. Jodäthyl. Aethyl-Phenyläther.

ferner bei der Destillation der Salicylsäureäther mit Baryt, welche Bildung der des Phenylalkohols bei gleicher Behandlung der Salicylsäure entspricht:

$$C_7H_6O_3 = CO_2 + C_6H_6O.$$

Salicylsäure. Phenylalkohol.

$$C_7H_5(C_2H_5)O_3 = CO_2 + C_6H_5(C_2H_5)O.$$

Aethyl-Salicylsäure. Aethyl-Phenyläther.

Berücksichtigt man die Bildung des Methyl-Phenyläthers (Anisol) aus der Anissäure bei Destillation mit Baryt:

$$\underset{\text{Anissäure.}}{C_8H_8\Theta_3} = C\Theta_2 + \underset{\text{Anisol.}}{C_7H_8\Theta};$$

so geschieht dieselbe offenbar, wie die Bildung des Sumpfgases aus der Essigsäure oder des Benzols aus der Benzoesäure und man kann den Methyl-Phenyläther und seine Homologen auch betrachten als die Wasserstoffverbindungen sauerstoffhaltiger Radicale:

$$\underset{\text{Sumpfgas.}}{\left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}};\quad \underset{\text{Benzol.}}{\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}};\quad \underset{\text{Anisol.}}{\left.\begin{matrix}C_7H_7\Theta\\H\end{matrix}\right\}};\quad \underset{\text{Phenetol.}}{\left.\begin{matrix}C_8H_9\Theta\\H\end{matrix}\right\}};\quad \underset{\text{Phenamylol.}}{\left.\begin{matrix}C_{11}H_{15}\Theta\\H\end{matrix}\right\}}.$$

Hieraus geht hervor, dass z. B. die Anisolverbindungen (und correspondirenden Benzolverbindungen) auf folgende Weise formulirt werden können:

$$\underset{\text{Benzol.}}{\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}};\quad \underset{\text{Nitrobenzol.}}{\left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\Theta_2\end{matrix}\right\}};\quad \underset{\text{Binitrobenzol.}}{\left.\begin{matrix}C_6H_4\\(N\Theta_2)_2\end{matrix}\right\}};\quad \underset{\text{Anilin.}}{\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N};\quad \underset{\text{Nitranilin.}}{\left.\begin{matrix}C_6H_4(N\Theta_2)\\H\\H\end{matrix}\right\}N};$$

$$\underset{\text{Anisol.}}{\left.\begin{matrix}C_7H_7\Theta\\H\end{matrix}\right\}};\quad \underset{\text{Nitranisol.}}{\left.\begin{matrix}C_7H_7\Theta\\N\Theta_2\end{matrix}\right\}};\quad \underset{\text{Binitranisol.}}{\left.\begin{matrix}C_7H_6\Theta\\(N\Theta_2)_2\end{matrix}\right\}};\quad \underset{\text{Anisidin.}}{\left.\begin{matrix}C_7H_7\Theta\\H\\H\end{matrix}\right\}N};\quad \underset{\text{Nitranisidin.}}{\left.\begin{matrix}C_7H_6(N\Theta_2)\Theta\\H\\H\end{matrix}\right\}N}.$$

Eine weitere Ausführung dieser Speculationen werden wir später bei der Anissäuregruppe geben. (Vergl. Cannizzaro, Ann. 117, 243).

Phenyläther, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}\Theta$ (List und Limpricht, Ann. 90, 209). — Die bei der trocknen Destillation des benzoesauren Kupfers erhaltenen flüssigen — von Benzoesäure und Benzoesäure-Phenyläther getrennten — Producte liefern bei fractionirter Destillation bei 260° den Phenyläther. — Farbloses, sehr angenehm nach Geranium riechendes Oel, das nicht in Wasser, schwer in Weingeist, leicht in Aether löslich ist, von weingeistigem Kali nicht verändert wird, beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure sich aber in Phenylschwefelsäure und einen Kohlenwasserstoff, C_6H_4, zerlegt, der sich auf Zusatz von Wasser abscheidet; wahrscheinlich erfolgt diese Zersetzung nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Phenyläther.}}{\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}\Theta} + \left.\begin{matrix}S\Theta_2\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 = \underset{\text{Phenylschwefelsäure.}}{\left.\begin{matrix}S\Theta_2\\(C_6H_5)H\end{matrix}\right\}\Theta} + \underset{\text{Kohlenwasserstoff.}}{C_6H_4} + H_2\Theta.$$

Der Kohlenwasserstoff, C_6H_4, krystallisirt aus Weingeist in perlmutterglänzenden, ausgezeichnet irisirenden Blättern, schmilzt bei 69° und sublimirt in höherer Temperatur unverändert. Vielleicht verhält sich dieser Körper zum Phenylalkohol, wie Elayl zum Weingeist.

Von Chancel (Ann. 72, 281) sind bei trockner Destillation des benzoesauren Calciums zwei, dem Naphtalin isomere Kohlenwasserstoffe erhalten, von welchen der eine leicht krystallisirende bei 92°, der andere schwierig krystallisirende und in Alkohol und Aether weniger lösliche bei 65° schmilzt; vielleicht ist der letztere, der auch von Chancel und Laurent durch Ueberleiten von benzoesaurem Ammonium

über rothglühenden Baryt dargestellt wurde, identisch mit dem oben beschriebenen Kohlenwasserstoff $Є_6H_4$.

Methyl-Phenyläther, Anisol, $\left.\begin{matrix}Є_6H_5\\ ЄH_3\end{matrix}\right\}\Theta$, oder $\left.\begin{matrix}Є_7H_7\Theta\\ H\end{matrix}\right\}$. — Das Anisol wurde zuerst 1841 von Cahours (Ann. 41, 69) bei der Destillation der Anissäure mit Baryt und bei gleicher Behandlung der Methyl-Salicylsäure erhalten; 1851 stellte derselbe Chemiker (Ann. 78, 226) diese Verbindung durch Destillation des Kaliumphenylats mit methylschwefelsaurem Kalium und Erhitzen des Kaliumphenylats mit Jodmethyl auf 100° bis 120° in zugeschmolzenen Glasröhren dar. — Das Anisol ist eine farblose, angenehm aromatisch riechende Flüssigkeit, siedet bei 152°, besitzt bei 15° das spec. Gew. 0,991, löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, giebt mit Chlor, Brom und Salpetersäure Substitutionsproducte, mit englischer Schwefelsäure Sulfanisolsäure, mit rauchender Schwefelsäure oder Schwefelsäureanhydrid Sulfanisolsäure und Sulfanisolid.

Von den beiden Bromsubstituten, Bromanisol und Bibromanisol, $Є_7H_6Br_2\Theta$, ist nur das letztere rein dargestellt (Cahours, Ann. 52, 330). Es krystallisirt aus kochendem Weingeist in glänzenden Krystallblättchen, schmilzt bei 54° und sublimirt ohne Rückstand in glänzenden Tafeln.

Nitranisol, $Є_7H_7(N\Theta_2)\Theta$ (Cahours, Ann. 74, 299). — Anisol wird allmälig in starke, mit Eis abgekühlte Salpetersäure eingetragen, das schwarze Oel mit alkalischem Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium entwässert und destillirt, worauf das reine Nitranisol bei 260° anfängt überzugehen. — Bernsteingelbe, durchsichtige Flüssigkeit, aromatisch nach bitteren Mandeln riechend, schwerer als Wasser und bei 262° bis 264° siedend. Es wird von concentrirter Schwefelsäure in der Wärme gelöst und durch Wasser wieder gefällt, von weingeistigem Kali nicht angegriffen, von Schwefelammonium in Anisidin verwandelt.

Binitranisol, $Є_7H_6(N\Theta_2)\Theta$ (Cahours, Ann. 69, 236). — Anisol wird einige Minuten mit rauchender Salpetersäure gekocht und das auf Zusatz von Wasser sich abscheidende, butterartig erstarrende Oel in kochendem Weingeist gelöst, woraus beim Erkalten Nadeln des Binitranisols anschiessen. Die Anissäure verwandelt sich bei halbstündigem Kochen mit Salpeterschwefelsäure in ein Gemenge von Pikrinsäure und Binitranisol, welchem Kali die erstere entzieht. — Lange blassgelbe Nadeln, welche bei 85° bis 86° schmelzen, beim Erhitzen in feinen Nadeln sublimiren, sich nicht in Wasser, ziemlich leicht in kochendem Alkohol und Aether lösen und beim Kochen mit weingeistigem Kali Binitrophenylalkohol liefern. Mit Schwefelammonium entsteht Nitranisidin.

Trinitranisol, $Є_7H_5(N\Theta_2)_3\Theta$ (Cahours, Ann. 69, 238). — Anisol wird mit Salpeterschwefelsäure behandelt oder Anissäure mit 15 Th. Salpeterschwefelsäure so lange erhitzt, bis Trübung eintritt und das auf Zusatz von Wasser sich abscheidende Oel aus heissem Alkohol umkrystallisirt. — Schwach gelbe, glänzende Tafeln, die bei 58° bis 60° schmelzen, ohne Zersetzung sublimiren, sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, concentrirter Schwefelsäure und concentrirter Salpetersäure lösen, beim

Kochen mit Kalilauge von mittlerer Concentration Pikrinsäure bilden und von Schwefelammonium in Binitranisidin verwandelt werden. — Cahours hält die aus Trinitranisol mit Kali abgeschiedene Säure für verschieden von der Pikrinsäure und nennt sie Pikranissäure (§. 388).

Chrysanissäure, $Ꞓ_7H_5(NƟ_2)_3Ɵ$ (Cahours, Ann. 74, 308). — Bei Behandlung der Anissäure mit rauchender Salpetersäure bildet sich häufig neben den Nitrosubstituten des Anisols noch diese mit der Pikrinsäure homologe Säure. — Anissäure wird $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunden gelinde mit rauchender Salpetersäure gekocht, das funfzehn- bis zwanzigfache Volum Wasser zugefügt, das sich abscheidende gelbe, bald erstarrende Oel mit verdünntem Ammoniak ausgezogen, das Filtrat zur Krystallisation verdunstet und die angeschossenen Krystalle des chrysanissauren Ammoniums mit Salpetersäure zerlegt. — Die Chrysanissäure krystallisirt in glänzenden gelben Blättchen, schmilzt in gelinder Wärme, erstarrt beim Erkalten wieder krystallinisch, sublimirt in höherer Temperatur, löst sich nicht in kaltem, wenig in heissem Wasser, leicht in heissem Alkohol und Aether. Von kochender Salpetersäure wird sie in Pikrinsäure übergeführt, mit Chlorkalklösung liefert sie viel Chlorpikrin und von überschüssigem Kali wird sie zersetzt. — Chrysanissaures Ammonium, $Ꞓ_7H_4(NƟ_2)_3(NH_4)Ɵ$, setzt sich in kleinen braunen Nadeln ab. — Chrysanissaures Silber, $Ꞓ_7H_4(NƟ_2)_3AgƟ$, ist ein gelber, flockiger Niederschlag.

Chrysanissäure-Aethyläther, $Ꞓ_7H_4(NƟ_2)_3(Ꞓ_2H_5)Ɵ$, bildet sich beim Erhitzen einer mit Salzsäuregas gesättigten alkoholischen Lösung der Säure; er wird mit Wasser gefällt und in kochendem Alkohol gelöst, woraus er in goldgelben Schüppchen krystallisirt; der Schmelzpunkt liegt bei etwa 100⁰.

Anisidin, $\left.\begin{array}{r}Ꞓ_7H_7Ɵ\\ H\\ H\end{array}\right\}N$ (Cahours, Ann. 74, 300). — Die alkoholische und mit Schwefelammonium vermischte Lösung des Nitranisols wird in gelinder Wärme verdunstet, mit Salzsäure vermischt und durch Verdunsten des Filtrats salzsaures Anisidin in Nadeln gewonnen, welches mit Kalilauge destillirt wird. — Das Anisidin verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen als ein Oel, das beim Erkalten krystallinisch erstarrt und dessen salzsaures Salz mit Platinchlorid eine in gelben Nadeln anschiessende Verbindung liefert.

Nitranisidin, $\left.\begin{array}{r}Ꞓ_7H_6(NƟ_2)Ɵ\\ H\\ H\end{array}\right\}N$ (Cahours l. c.). — Es wird aus dem Binitranisol mit Schwefelammonium dargestellt und durch Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt. — Stark glänzende granatrothe Nadeln, die bei gelinder Wärme schmelzen, beim Erkalten wieder krystallinisch erstarren, bei vorsichtigem stärkerem Erhitzen sublimiren, sich nicht in kaltem, ziemlich bedeutend in kochendem Wasser und leicht in kochendem Alkohol und Aether lösen. — Das Nitranisidin wird von Brom mit Heftigkeit in ein harziges, nicht mehr basisches Product verwandelt, von rauchender Salpetersäure in eine in Säuren unlösliche, zähe Masse übergeführt und bildet mit Säuren farblose Salze.

Salzsaures Nitranisidin, $Ꞓ_7H_8N_2Ɵ_3,HCl$, krystallisirt in Nadeln, welche sich leicht in kochendem Wasser lösen und mit Chlorplatin vermischt

pomeranzenfarbene Nadeln von der Zusammensetzung $C_7H_8N_2O_3, HCl, PtCl_2$ abscheiden.

Das Nitranisidin wird beim Erwärmen mit Chlorbenzoyl oder Chlorcinnamyl in Nitrobenzanisidin, $\left.\begin{array}{r} C_7H_6(NO_2)O \\ C_7H_5O \\ H \end{array}\right\} N$, und Nitrocinnasidin, $\left.\begin{array}{r} C_7H_6(NO_2)O \\ C_9H_7O \\ H \end{array}\right\} N$, verwandelt, welche man durch Waschen der Producte mit Säuren und Alkalien und Umkrystallisiren aus heissem Weingeist rein erhält. Das Nitrobenzanisidin krystallisirt in kleinen blondgefärbten Nadeln, ist nicht in Wasser, kaum in kaltem Weingeist, reichlicher in heissem Weingeist und wenig in Aether löslich, schmilzt bei gelindem Erwärmen und verflüchtigt sich bei stärkerem Erhitzen. Das Nitrocinnasidin krystallisirt in kleinen gelblichen Nadeln.

Binitranisidin, $\left.\begin{array}{r} C_7H_5(NO_2)_2O \\ H \\ H \end{array}\right\} N$ (Cahours l. c.). — Aus Trinitranisol mit Schwefelammonium darzustellen. — Aus heissem Alkohol krystallisirt es in schwarzvioletten Nadeln, schmilzt in gelinder Wärme und krystallisirt beim Erkalten zu einer strahligen Masse, löst sich nicht in kaltem Wasser, wenig in heissem Wasser und kaltem Alkohol, leichter in siedendem Alkohol. Mit überschüssigen Säuren bildet es krystallisirende Salze, die durch Wasser unter Abscheidung der Base zerlegt werden.

Sulfanisolid, $\left.\begin{array}{r} C_7H_7O \\ S''O_2 \\ C_7H_7O \end{array}\right\}$ (Cahours, Ann. 74, 311). — In kalt gehaltenes Anisol wird Schwefelsäureanhydrid geleitet und die verdickte Masse mit Wasser vermischt; es scheiden sich Anisol und feine Krystalle von Sulfanisolid ab, während Sulfanisolsäure in Lösung bleibt; die Krystalle werden mit Wasser gewaschen und aus Weingeist umkrystallisirt. — Feine silberglänzende Nadeln, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, beim Erwärmen schmelzend und sublimirend und mit concentrirter Schwefelsäure Sulfanisolsäure bildend.

Die Sulfanisolsäure krystallisirt in Nadeln und bildet ein in glänzenden Schuppen anschiessendes Bariumsalz.

Aethyl-Phenyläther, Phenetol, $\left.\begin{array}{r} C_6H_5 \\ C_2H_5 \end{array}\right\} O$, oder $\left.\begin{array}{r} C_8H_9O \\ H \end{array}\right\}$ (Baly, Ann. 70, 269. Cahours, Ann. 74, 314; 78, 225). — Zur Darstellung destillirt man Aethyl-Salicylsäure mit Baryt oder erhitzt Kaliumphenylat mit Jodäthyl. — Aromatisch riechendes, wasserhelles Oel, leichter als Wasser und bei 172° (Cahours, 175° Baly) siedend, nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich. — In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Phenetol unter Bildung einer sogenannten gepaarten Schwe-

felsäure, mit Chlor und Brom bildet es Substitutionsproducte, mit rauchender Salpetersäure gekocht entsteht:

Binitrophenetol, $C_8H_8(NH_2)_2\Theta$, eine in gelben Nadeln krystallisirende und in kleinen Mengen sublimirende Verbindung, die von Schwefelammonium zu

Nitrophenetidin, $\left.\begin{matrix}C_8H_8(N\Theta_2)\Theta\\H\\H\end{matrix}\right\}N$, einer dem Nitranisidin gleichenden Base, reducirt wird.

Nitrophenyläthyläther (Fritzsche, Ann. 110, 155). — Die Silberverbindung des Nitrophenylalkohols wird mit Jodäthyl behandelt, das Product mit Aether ausgezogen und der nach Verdunsten des Aethers bleibende Rückstand destillirt. — Weingelbe, fast geruchlose Flüssigkeit, nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich und von Alkalien beim Kochen schwierig zersetzt werdend.

Isonitrophenyläthyläther, $C_6H_4(N\Theta_2)(C_2H_5)\Theta$ (Fritzsche, Ann. 110, 166). — Das aus der Silberverbindung und Jodäthyl gewonnene Product wird mit Aether ausgezogen und der beim Verdunsten des Aethers bleibende krystallinische Rückstand aus Aether umkrystallisirt. — Farblose Prismen, leicht in Aether, weniger in Alkohol, nicht in Wasser löslich, eigenthümlich aromatisch riechend, bei 57° bis 58° schmelzend und in höherer Temperatur grösstentheils unzersetzt destillirend.

Vielleicht ist eine dieser beiden Verbindungen identisch mit Nitrophenetol.

Amyl-Phenyläther, Phenamylol, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}\Theta$, oder $\left.\begin{matrix}C_{11}H_{15}\Theta\\H\end{matrix}\right\}$ (Cahours, Ann. 78, 225). — Aromatisch riechendes Oel, leichter als Wasser und bei 224° bis 225° siedend; es wird von Salpetersäure in eine ölige Nitroverbindung verwandelt, welche von Schwefelammonium in eine dem Nitranisidin homologe, krystallisirbare Base übergeführt wird.

Zusammengesetzte Aether des Phenylalkohols.

§. 390. Phenylschwefelsäure, $\left.\begin{matrix}S\Theta_2\\(C_6H_5)H\end{matrix}\right\}\Theta_2$ (Laurent, Journ. f. prakt. Chem. 25, 408). — Die Lösung des Phenylalkohols in concentrirter Schwefelsäure wird nach 24 Stunden mit Wasser vermischt, mit kohlensaurem Barium gesättigt, die aus dem Filtrat nach dem Verdunsten angeschossenen Krystalle aus Weingeist umkrystallisirt und das Bariumsalz mit Schwefelsäure zerlegt. — Die Phenylschwefelsäure bleibt beim Verdunsten ihrer Lösung im Vacuum als Syrup, ihre Salze färben Eisenchloridlösung roth. — Das Ammoniumsalz, $C_6H_5(NH_4)S\Theta_4$, krystallisirt in kleinen Schuppen. — Das Bariumsalz, $2(C_6H_5BaS\Theta_4) + 3H_2\Theta$, schiesst in Nadeln an.

Phosphorsäure-Phenyläther, $\left.\begin{matrix}P\Theta\\(C_6H_5)_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$ (Scrugham, Ann. 92, 310). — In Phenylalkohol wird so lange Phosphorchlorid eingetragen, als noch Einwirkung stattfindet, dann mit kalter Kalilauge Phosphoroxychlorid fort-

genommen und das darin unlösliche Oel rectificirt, welches bei 136° Phenylchlorür und über 360° Phosphorsäure-Phenyläther liefert. — Er ist eine geruchlose, dickflüssige, gelbliche, im reflectirten Lichte schillernde Substanz, die in niedriger Temperatur zu einer Masse farbloser Krystalle erstarrt. Salpetersäure löst den Phosphorsäure-Phenyläther unter Wärmeentwickelung und Wasser fällt ein allmälig erstarrendes gelbes Oel, Phosphorsäure-Nitrophenyläther, der mit Kalium ein schön krystallisirendes Salz bildet. — Aus dem Phosphorsäure-Phenyläther können andere Aether des Phenylalkohols gewonnen werden, wenn man ihn mit Salzen zusammenbringt: Es bildet sich mit Cyankalium Cyanphenyl, mit essigsaurem Kalium Essigsäure-Phenyläther u. s. w.

Essigsäure-Phenyläther, $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_6H_5\end{matrix}\right\}O$ (Scrugham, Ann. 92, 317. Cahours, Ann. 92, 316). — Eine alkoholische Lösung des Phosphorsäure-Phenyläthers wird mit essigsaurem Kali gekocht und destillirt; bei 190° geht der Essigsäure-Phenyläther über. — Eigenthümlich riechendes, farbloses Oel, schwerer als Wasser und von siedender Kalilauge zersetzt werdend. — Diese Verbindung sowie der Oenanthylsäure- (Siedepunkt 275° bis 280°), Caprylsäure- (Siedepunkt 300°) und Pelargonsäure-Phenyläther (Siedepunkt über 300°) bilden sich aus Phenylalkohol und den Säurechlorüren.

Cyansäure-Phenyläther, Anilocyansäure, $\left.\begin{matrix}CN\\C_6H_5\end{matrix}\right\}O$. — Er wurde 1850 von Hofmann (Ann. 74, 9) bei der Destillation des Oxamelanils gewonnen, später (Ann. de Chim. et de Phys. 1858, 54, 200) auch durch Destillation des Carbanilids oder Oxanilids mit Phosphorsäureanhydrid (oder Chlorzink oder trockner Chlorwasserstoffsäure) dargestellt. — Am bequemsten ist die Darstellung aus dem leicht zu beschaffenden Oxanilid, das bei der Destillation mit Phosphorsäureanhydrid wohl zuerst in Carbanilid:

$$\underset{\text{Oxanilid.}}{C_{14}H_{12}N_2O_2} = CO + \underset{\text{Carbanilid.}}{C_{13}H_{12}N_2O};$$

dann in Cyansäure-Phenyläther und Anilin zerfällt:

$$\underset{\text{Carbanilid.}}{C_{13}H_{12}N_2O} = \underset{\text{Anilin.}}{C_6H_7N} + \underset{\text{Cyansäure-Phenyläther.}}{C_7H_5NO}.$$

Der Cyansäure-Phenyläther ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, von starkem Lichtbrechungsvermögen, deren Dampf beim Einathmen eine eigenthümliche erstickende Wirkung hervorbringt und die Augen stark zu Thränen reizt; sie ist schwerer als Wasser und siedet zwischen 178° und 180°. — Der Cyansäure-Phenyläther verhält sich gegen Reagentien ganz ähnlich den übrigen Cyansäure-Aethern (§. 179): Mit Wasser entwickelt sich in der Kälte langsam Kohlensäure und Biphenylcarbamid wird gebildet, Säuren und Alkalien zerlegen ihn in Anilin und Kohlensäure, mit Ammoniak vereinigt er sich zu Phenylcarbamid und mit Anilin zu Biphenylcarbamid; ebenso verhalten sich Toluidin und Cumidin. In den Alkoholen löst er sich unter Wärme-

entwickelung und Bildung noch nicht genauer studirter krystallinischer Verbindungen.

Sehr merkwürdig ist das Verhalten des Cyansäure-Phenyläthers gegen Triäthylphosphin: Wird er mit einer Spur dieser Verbindung in Berührung gebracht, so verwandelt er sich fast augenblicklich unter Wärmeentwickelung in eine feste Masse, in Cyanursäure-Phenyläther, welcher aus Weingeist in schönen rechtwinkligen Tafeln krystallisirt.

Sulfocyansäure-Phenyläther, $\left.\begin{matrix}CN\\C_6H_5\end{matrix}\right\}S$ (Hofmann, Ann. de Chim. et de Phys. 1858, 54, 200). — Das Sulfocarbanilid wird mit Phosphorsäureanhydrid destillirt. — Farblose, nach Senf riechende Flüssigkeit, von 1,135 spec. Gew. bei 15°,5 und bei 222° siedend; sie kann ohne Zersetzung mit Wasser und Säuren gekocht werden, zerlegt sich aber mit Alkalien sehr leicht in Sulfocarbanilid und andere Producte:

$$\underset{\text{Sulfocyansäure-Phenyläther.}}{2\,C_7H_5NS} + 2K_2O + H_2O = K_2S + CK_2O_3 + \underset{\text{Sulfocarbanilid.}}{C_{13}H_{12}N_2S}.$$

Der Sulfocyansäure-Phenyläther vereinigt sich mit Anilin in gelinder Wärme zu Sulfocarbanilid, mit Ammoniak zu Phenylsulfocarbamid und geht mit einer grossen Anzahl Ammoniakbasen leicht Verbindungen ein.

Allophansäure-Phenyläther, $C_8H_8N_2O_3$ (vergl. §. 168). — Er bildet sich wie der Allophansäure-Aethyläther beim Einleiten der Cyansäuredämpfe in wasserfreien Phenylalkohol. Aus der heissen weingeistigen Lösung der teigig gewordenen Masse scheidet er sich in feinen, fettig anzufühlenden Krystallen ab, welche geruch- und geschmacklos und unlöslich in kaltem Wasser sind. Bei 150° zerfällt er in Phenylalkohol und Cyanursäure, mit weingeistigem Kali entsteht schon in der Kälte allophansaures Kalium, mit Barytwasser allophansaures Barium (Tuttle, Jahresber. 1857, 451).

Chlorüre, Bromüre und Jodüre des Phenylalkohols.

§. 391. Sie entstehen aus dem Phenylalkohol bei Behandlung desselben mit Chlor-, Brom- und Jodphosphor, vielleicht auch aus dem Phenylwasserstoff — Benzol — bei Behandlung mit Chlor und Brom. — Die dem Phenylchlorür, C_6H_5Cl — aus Phenylalkohol und Phosphorchlorid dargestellt —, entsprechende Bromverbindung könnte das später zu beschreibende Brombenzol, C_6H_5Br — aus Benzol und Brom dargestellt —, sein, und letzteres würde dann den Namen Phenylbromür erhalten müssen; das auf gleiche Weise dargestellte Bibrombenzol, $C_6H_4Br_2$, wäre dann das einfach gebromte Phenylbromür und das bei Destillation der Verbindung $C_6H_6Br_6$ mit Barythydrat entstehende Product, $C_6H_3Br_3$, das doppelt gebromte Phenylbromür. Möglicherweise findet hier aber nur Isomerie und keine Identität Statt; denn

die durch Einwirkung des Chlors aus dem mit Benzol homologen Toluol erhaltenen Verbindungen sind nicht Derivate des mit dem Phenylalkohol homologen Cressylalkohols, sondern leiten sich vom Benzylalkohol ab: Toluolchlorür, $C_7 H_7 Cl$, ist identisch mit Benzylchlorür und nicht mit Cressylchlorür; die grössere Wahrscheinlichkeit ist daher für die Annahme, dass die aus Benzol entstehenden Chlorüre u. s. w. sich von einem mit dem Benzylalkohol homologen Alkohol — $C_6 H_6 O$ — ableiten, der freilich noch unbekannt ist, und die aus dem Benzol entstehenden Producte sollen später erst bei diesem beschrieben werden.

Phenylchlorür, $\left.\begin{matrix} C_6 H_5 \\ Cl \end{matrix}\right\}$ (Gerhardt und Laurent, Ann. 75, 79. Scrugham, Ann. 92, 316). — Es wird aus Phenylalkohol und Phosphorchlorid dargestellt. (Vergl. Phosphorsäure-Phenyläther.) — Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, die angenehm nach bitteren Mandeln riecht und bei 136° siedet. Sie scheint mit Natriumphenylat den Phenyläther zu bilden. — Rauchende Schwefelsäure wirkt bei gewöhnlicher Temperatur langsam darauf ein und es entsteht eine Säure, deren in dünnen Tafeln krystallisirendes Calciumsalz $C_6 H_4 Cl Ca S O_3$ zusammengesetzt ist (Sulfochlorbenzolsäure?) (Hutchings, Jahresber. 1857, 450).

Der Binitrophenylalkohol liefert mit Phosphorchlorid ein in Wasser untersinkendes Oel, das nach einigen Tagen erstarrt und aus einer Lösung in kochendem Alkohol sich zuerst wieder ölig abscheidet, aber nach einigen Stunden zu Nadeln erstarrt. Diese Verbindung ist wohl Binitrophenylchlorür (Gerhardt und Laurent l. c.).

Trinitrophenylchlorür, Pikrylchlorür, $\left.\begin{matrix} C_6 H_2 (N O_2)_3 \\ Cl \end{matrix}\right\}$ (Pisani, Ann. 92, 326). — Gleiche Molecüle Pikrinsäure und Phosphorchlorid werden bis zum Aufhören der Salzsäureentwickelung erwärmt; bei weiterem Erwärmen tritt Zersetzung ein. — Das Pikrylchlorür ist fest, gelb, riecht angenehm, löst sich in Alkohol und Aether, wird von Wasser in Salzsäure und Pikrinsäure zerlegt und bildet mit kohlensaurem Ammonium:

Pikramid (Trinitranilin?), $\left.\begin{matrix} C_6 H_2 (N O_2)_3 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$, das aus Alkohol in Platten krystallisirt, im durchgelassenen Licht dunkelgelb, im reflectirten violett erscheint, nicht in Wasser, wenig in Aether und kaltem Alkohol löslich ist; beim Erhitzen zersetzt es sich ohne Detonation und mit Kalilauge gekocht entsteht unter Ammoniakentwickelung pikrinsaures Kalium.

Phenyljodür, $\left.\begin{matrix} C_6 H_5 \\ J \end{matrix}\right\}$ (Scrugham, Ann. 92, 318). — Es lässt sich nur schwierig aus Phenylalkohol und Jodphosphor darstellen und siedet bei 190°.

§. 392. Taurylsäure, $C_7 H_8 O$. — Nach Städeler (Ann. 77, 17) ist im Harn neben Phenylalkohol wahrscheinlich noch diese Säure enthalten, die aber noch nicht vollkommen von jenem getrennt ist. Der mit Kalkmilch einge-

dampfte Kuhharn wird mit Salzsäure destillirt, die übergehende milchige Flüssigkeit mit überschüssigem Kali destillirt, der kalische Rückstand nicht völlig mit Schwefelsäure neutralisirt und wieder destillirt und das übergegangene Oel zur Entfernung von Damalursäure und Damolsäure mit Sodalösung geschüttelt. Das hierin nicht lösliche Oel lässt von 180° bis 195° ein Gemenge von Phenylalkohol und Taurylsäure übergehen. — Dies Gemisch ist farblos, wird bei — 18° nicht fest, besitzt übrigens die wesentlichen Eigenschaften des Phenylalkohols.

§. 393. Cressylalkohol, Cresol, $\left.\begin{matrix}\Theta_7 H_7\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$. — Er wurde 1854 von Fairlie (Ann. 92, 319) in dem über 200° siedenden Theil des rohen aus Steinkohlentheer dargestellten Phenylalkohols entdeckt und von Duclos (Ann. 109, 135) auch aus dem Holztheer abgeschieden. — Aus dem zwischen 150° und 220° siedenden Theil des Steinkohlentheeröls wird alles in Alkalien Lösliche ausgezogen, aus der kalischen Flüssigkeit wieder mit verdünnter Schwefelsäure abgeschieden und nach dem Entwässern fractionirt destillirt; das bei 203° Siedende ist der Cressylalkohol. — Er gleicht dem Phenylalkohol in fast allen seinen Eigenschaften, hinterlässt beim Destilliren in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre jedesmal einen theerigen Rückstand, färbt einen Fichtenspan, der zuerst in Salzsäure, dann in seine wässrige Lösung getaucht ist, im Sonnenlichte blau, löst Natrium und Kalium unter Wasserstoffentwickelung und aus der erkalteten Lösung setzen sich schwer zu reinigende Nadeln ab. Leitet man während der Auflösung Kohlensäure hindurch, so entsteht Kresotinsäure. — Salpetersäure wirkt mit grosser Heftigkeit ein, bei Anwendung gewisser Vorsichtsmassregeln erhält man Nitroverbindungen. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn unter Bildung von Cressylschwefelsäure. Phosphorchlorid bildet Cressylchlorür und Phosphorsäure-Cressyläther.

Nitrocressylalkohol, $\left.\begin{matrix}\Theta_7 H_6(N\Theta_2)\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$. — Eine auf 60° bis 70° erwärmte wässrige Lösung des Cressylalkohols wird vorsichtig mit verdünnter Salpetersäure vermischt, worauf die Flüssigkeit gelbbraun wird und ölige Tropfen von Nitrocressylalkohol absetzt. — Er ist ein gelbbrauner, geruchloser Syrup, schmeckt bitter, färbt die Haut gelb, löst sich leicht in Alkohol, scheint aber keine Verbindungen mit Kali und Ammoniak einzugehen. (Duclos.)

Binitrocressylalkohol, $\left.\begin{matrix}\Theta_7 H_5(N\Theta_2)_2\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$. — Die mit Wasser verdünnte Auflösung des Cressylalkohols in wenig Schwefelsäure wird mit wenig verdünnter Salpetersäure erwärmt, nach dem Erkalten von ausgeschiedenem Harz filtrirt und das Filtrat wieder mit wenig Salpetersäure erhitzt, worauf sich beim Erkalten der Binitrocressylalkohol als gelbes Oel absetzt. — Er krystallisirt auch nicht aus einer alkoholischen Lösung, verpufft bei raschem Erhitzen, verflüchtigt sich zum Theil unverändert bei vorsichtigem Erhitzen und bildet mit Ammonium ein sehr leicht lösliches, schwierig krystallisirendes Salz. (Duclos.)

Trinitrocressylalkohol, $\left.\begin{matrix}\Theta_7 H_4(N\Theta_2)_3\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$. — Es wird stark abgekühlter Cressylalkohol mit ebenfalls stark abgekühlter, concentrirter Salpetersäure vermischt, oder wie bei Darstellung der Binitroverbindung verfahren und nur nach Abscheidung dieser Verbindung dieselbe mit der überstehenden Flüs-

sigkeit eingedampft. — Der Trinitrocressylalkohol krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln, löst sich leicht in Alkohol, Aether und Benzol, in 449 Th. Wasser von 20° und in 123 Th. siedenden Wassers, schmilzt etwas über 100°, erstarrt beim Erkalten wieder krystallinisch und verpufft bei stärkerem Erhitzen. Mit Chlorkalk oder chlorsaurem Kalium und Salzsäure erwärmt entwickelt er den Geruch nach Chlorpikrin. Die wässrige, schön gelbe Auflösung färbt Seide und Wolle gelb und reagirt sauer.

Das Ammoniumsalz, $C_7H_4(NO_2)_3(NH_4)O$, krystallisirt in gelben, in Wasser leicht löslichen Nadeln. — Das Kaliumsalz, $C_7H_4(NO_2)_3KO$, bildet in Wasser sehr leicht lösliche gelbe Nadeln. (Duclos.)

Ueber dreifach und vierfach gechlorten Cressylalkohol vergl. unten Thymylalkohol.

§. 394. Phlorylalkohol, Phlorol, $\left.\begin{matrix}C_8H_9\\H\end{matrix}\right\}O$. — Von Hlasiwetz 1857 (Ann. 102, 166) bei der Destillation der Phloretinsäure mit Kalk erhalten. — Der Phlorylalkohol ist ein farbloses, stark lichtbrechendes Oel, riecht aromatisch dem Phenylalkohol ähnlich, besitzt bei 12° das spec. Gew. 1,0374, siedet bei ungefähr 220°, wird bei — 18° nur dickflüssig nicht fest, löst sich wenig in Wasser, in jedem Verhältniss in Alkohol und Aether, färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan im Sonnenlichte blau und bildet mit Chlor, Brom und Salpetersäure Substitutionsproducte. Er löst sich in concentrirter Schwefelsäure unter Bildung eines sauren Aethers, dessen Bariumsalz leicht löslich und leicht zersetzbar ist.

Das Bromsubstitutionsproduct, durch Erwärmen des Phlorylalkohols mit Brom dargestellt, ist eine weisse krystallinische Masse, löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Trinitrophlorylalkohol, $\left.\begin{matrix}C_8H_6(NO_2)_3\\H\end{matrix}\right\}O$. — Beim Eintropfen des Phlorylalkohols in starke Salpetersäure tritt heftige Reaction ein und nach dem Erwärmen bis zum Verschwinden der ausgeschiedenen Harzmasse setzen sich beim Stehen gelbe Krystalle ab, die mit kaltem Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt werden.

§. 395. Thymylalkohol, Thymol, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{13}\\H\end{matrix}\right\}O$. — Er findet sich im Monardaöl (Monarda punctata) (Arppe, Ann. 58, 41), im Thymianöl (Dovery, Ann. 64, 374. Lallemand, Ann. 101, 119; 102, 119) und im Oele von Ptychotis ajowan (Haines, Jahresber. 1856, 622. Stenhouse, Ann. 98, 307). Er kommt in diesen Oelen zugleich mit flüchtigeren, sauerstofffreien Stoffen (Thymen, $C_{10}H_{16}$; Cymol, $C_{10}H_{14}$) vor. — Am ausführlichsten untersucht ist er von Lallemand (l. c.). — Das Thymianöl wird mit concentrirter Natronlauge geschüttelt, die alkalische, vom Thymen und Cymol getrennte Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und mit Salzsäure gesättigt; den abgeschiedenen Thymylalkohol reinigt man durch Destillation oder Krystallisation aus Weingeist. — Der Thymylalkohol krystal-

lisirt in Tafeln, riecht angenehm nach Thymian, schmeckt stechend und pfefferartig, schmilzt bei 44° und bleibt beim Erkalten oft lange flüssig, siedet bei 230°, löst sich reichlich in Alkohol und Aether, wenig in Wasser. — Mit Chlor, Brom und Salpetersäure bildet er Substitutionsproducte, mit den Alkalien und Metallen geht er Verbindungen ein; in concentrirter Schwefelsäure löst er sich unter Bildung eines sauren Aethers und bei der Destillation mit Braunstein und Schwefelsäure entsteht ein dem Chinon homologer Körper, das Thymoil, $\mathrm{C_{12}H_{16}O_2}$ (§. 381).

Geschmolzener Thymylalkohol absorbirt viel Ammoniakgas, welches beim Erstarren langsam entweicht. — Die Kalium- und Natriumverbindung sind leicht löslich in Wasser und Alkohol und werden schon durch Kohlensäure unter Abscheidung des Thymylalkohols zersetzt. Der Dampf des Thymylalkohols wird von rothglühendem Natronkalk verschluckt und es entsteht eine in der Hitze flüssige, beim Erkalten zu einer schneeartigen Masse erstarrende Verbindung, $\mathrm{C_{10}H_{13}NaO}$. Die Lösung in Natronlauge giebt mit salpetersaurem Silber und Quecksilber Niederschläge.

Trichlorthymylalkohol, $\mathrm{C_{10}H_{11}Cl_3O}$. — Thymylalkohol absorbirt im zerstreuten Lichte Chlor unter starker Entwickelung von Wärme und Salzsäure und wenn das Gewicht um etwa $^2/_3$ zugenommen hat, bilden sich häufig Krystalle der dreifach gechlorten Verbindung. — Sie krystallisiren aus Aetherweingeist in citronengelben Prismen, lösen sich nicht in Wasser, wenig in Alkohol, schmelzen bei 61° und zersetzen sich gegen 180°. Concentrirte Schwefelsäure verwandelt sie bei 100° in ein farbloses, beim Erkalten erstarrendes Oel, das nach dem Lösen in Kali auf Zusatz von Salzsäure seideglänzende Flocken von Trichlorthymylalkohol liefert.

Quintichlorthymylalkohol, $\mathrm{C_{10}H_9Cl_5O}$. — Bei längerer Einwirkung des Chlors auf Thymylalkohol bildet sich ein röthlichgelbes, zähes Oel, in welchem sich allmälig harte Krystalle bilden, die aus Aether umkrystallisirt werden. — Der Quintichlorthymylalkohol schmilzt bei 98°, zersetzt sich bei 200° in Salzsäure, Propylen, einen erstarrenden Körper und Kohle. — Das bei dieser Zersetzung im Halse der Retorte erstarrende Product ist $\mathrm{C_7H_4Cl_4O}$ zusammengesetzt, krystallisirt aus Alkohol und Aether in seideglänzenden Nadeln, schmilzt bei 150° und ist vielleicht vierfach gechlorter Cressylalkohol. — Erhitzt man unreinen Quintichlorthymylalkohol — das bei Einwirkung des überschüssigen Chlors auf Thymylalkohol erhaltene und mehrere Stunden dem Sonnenlichte ausgesetzte Product — auf 200°, so sind die Zersetzungsproducte Chlorwasserstoff, Propylen, Bichlorcumol ($\mathrm{C_9H_{10}Cl_2}$), ein erstarrendes Product, $\mathrm{C_7H_5Cl_3O}$, und Kohle. — Die Verbindung $\mathrm{C_7H_5Cl_3O}$, vielleicht dreifach gechlorter Cressylalkohol, schmilzt bei 95°, siedet bei 270° und bildet mit Ammoniak und Kali krystallisirbare Verbindungen.

Quintibromthymylalkohol bildet sich bei Einwirkung des Broms auf Thymylalkohol im Sonnenlichte, krystallisirt aus Aether, schmilzt in ziemlich hoher Temperatur und liefert bei der Zerlegung durch Hitze keinen Kohlenwasserstoff.

Binitrothymylalkohol, $C_{10}H_{12}(NO_2)_2O$. — Bei der directen Einwirkung der Salpetersäure auf Thymylalkohol bilden sich harzige Producte und Oxalsäure. — Zur Darstellung der Binitroverbindung tropft man Salpetersäure in eine wässrige Lösung der Thymylschwefelsäure, wodurch unter Wärmeentwickelung ein röthliches, bald erstarrendes Oel gefällt wird. — Der Dinitrothymylalkohol schmilzt bei 55^0, löst sich wenig in Wasser, in jedem Verhältniss in Alkohol und Aether und bildet nadelförmige, in Wasser wenig lösliche Salze.

Trinitrothymylalkohol, $C_{10}H_{11}(NO_2)_3O$. — Die vorige Verbindung wird unter Vermeidung der Erhitzung in einer Mischung von Schwefelsäure mit wenig Salpetersäure gelöst und mit Wasser gefällt. — Gelblichweisse Flocken, aus heissem Wasser in citronengelben Nadeln krystallisirend, die bei 110^0 schmelzen, sich in höherer Temperatur plötzlich zersetzen und gelbe, bei 150^0 unter Explosion sich zersetzende Salze bilden.

Thymylschwefelsäure, $\left.\begin{array}{r} SO_2 \\ (C_{10}H_{13})H \end{array}\right\} O_2 + H_2O$. — Sie bildet sich beim Auflösen des Thymylalkohols in 50^0 bis 60^0 warmer concentrirter Schwefelsäure und besteht aus in Wasser leicht löslichen Krystallen. — Das Bariumsalz und Bleisalz sind leicht löslich und krystallisirbar. — Die Auflösung des Thymylalkohols in Eisessig soll bei gelindem Erwärmen mit sehr concentrirter Schwefelsäure Krystalle von der Zusammensetzung

$$C_{12}H_{16}SO_5 \left(\begin{array}{l} \left.\begin{array}{r} C_{10}H_{13} \\ SO_2'' \end{array}\right\} O \\ \qquad\qquad ? \\ \left.\begin{array}{r} C_2H_2O'' \\ H \end{array}\right\} O \end{array}\right)$$

, Sulfacetothymylsäure, geben, deren wässrige Lösung beim Eindampfen unter Freiwerden von Essigsäure sich zersetzt und deren Bariumsalz, $C_{12}H_{15}BaSO_5$, löslich und krystallisirbar sein soll.

Cyanüre der Alkohole, $\left.\begin{array}{r} C_nH_{2n-7} \\ H \end{array}\right\} O$, oder Nitrile der aromatischen Säuren.

§. 396.

	Formel und Gewicht eines Moleculs.		Siedepunkt.	Spec. Gew.	Spec. Gew. d. Dampfes (berechnet).	Spec. Vol. (berechnet).
Phenylcyanür (Benzonitril).........	C_7H_5N	103	191^0	1,023 bei 0^0	3,57	121,5
Cumonitril........	$C_{10}H_{11}N$	145	239^0	0,765 bei 14^0	5,02	187,5

Ueber die Eigenschaften dieser Gruppe im Allgemeinen ist das §. 175 Angeführte zu vergleichen.

Phenylcyanür, Benzonitril, $\left.\begin{array}{r} C_6H_5 \\ CN \end{array}\right\}$. — Es wurde 1844 von Fehling (Ann. 49, 91) bei der trocknen Destillation des benzoesauren

Ammoniums entdeckt und wahrscheinlich schon früher von ihm bei gleicher Behandlung des Benzamids erhalten; Hippursäure liefert bei der Destillation für sich (Limpricht und Uslar, Ann. 88, 133) oder nach dem Vermischen mit trocknem Chlorzink (Gössmann, Ann. 100, 73) Benzonitril; Benzamid liefert beim Erhitzen mit Benzoylchlorür (Socoloff, Traité de Chim. org. par Gerhardt 1, 381):

$$\underset{\text{Benzamid.}}{C_7H_7NO} + \underset{\text{Benzoylchlorür.}}{C_7H_5OCl} = HCl + \underset{\text{Benzoesäure.}}{C_7H_6O_2} + C_7H_5N,$$

oder Benzoesäureanhydrid (ibid. 3, 130):

$$\underset{\text{Benzamid.}}{C_7H_7NO} + \underset{\text{Benzoesäureanhydrid.}}{C_{14}H_{10}O_3} = \underset{\text{Benzoesäure.}}{2\,C_7H_6O_2} + C_7H_5N,$$

oder Phosphorchlorid (Cahours, Compt. rend. 25, 725. Henke, Ann. 106, 276) Benzonitril. Phosphorsäure-Phenyläther und Cyankalium erzeugen ebenfalls Benzonitril (Scrugham, Ann. 92, 318) und es wird auch gewonnen bei der Destillation des Benzoylchlorürs mit sulfocyansaurem Kalium (Limpricht, Ann. 99, 117) oder mit cyansaurem Kalium, sowie des Benzoesäureanhydrids mit diesen beiden Salzen (Schiff, Ann. 101, 93) und beim Erhitzen des benzoesauren Kaliums auf 160° im gasförmigen Chlorcyan (Cloez, Ann. 115, 27). Ausser den genannten sind noch viele Metamorphosen bekannt, bei welchen das Benzonitril unter den Zersetzungsproducten auftritt.

Das Phenylcyanür ist ein farbloses, stark lichtbrechendes, angenehm nach bitteren Mandeln riechendes Oel, das sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löst, bei 191° siedet und bei 0° das spec. Gew. 1,0230 besitzt. — Beim Kochen mit Alkalien oder Säuren geht es unter Wasseraufnahme in Benzoesäure und Ammoniak über, von Schwefelammonium wird es in Thiobenzamid verwandelt und mit mehreren Metallchlorüren geht es krystallisirbare Verbindungen ein, z. B. $C_7H_5N, TiCl_2$, sublimirbare Krystalle; $C_7H_5N, PtCl_2$, dunkelbraune, zusammenhängende, nicht sublimirbare Masse (Henke l. c.). — Das Phenylcyanür giebt beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure Sulfobenzoesäure und Disulfobenzolsäure (Buckton und Hofmann, Ann. 100, 155) und bei Einwirkung des Schwefelsäureanhydrids in der Kälte Sulfobenzaminsäure (Engelhardt, Ann. 108, 343).

Nitrophenylcyanür, $C_7H_4(NO_2)N$ (Gerland, Handwörterbuch Supplement 514. Müller, Ann. 111, 151). — Das Phenylcyanür wird gelinde mit rauchender Salpetersäure erwärmt und der auf Zusatz von Wasser fallende Niederschlag aus heissem Alkohol umkrystallisirt. — Weisse, seideglänzende Nadeln, die sich leicht in heissem Wasser, Weingeist und Aether, schwer in kaltem Wasser und Weingeist lösen, bei 100° schmelzen und sich zersetzen. Säuren und Alkalien zerlegen es in Ammoniak und Nitrobenzoesäure.

Chlorphenylcyanür, C_7H_4ClN (Limpricht und Uslar, Ann. 106, 35). — Es geht bei der Destillation des Sulfobenzamids mit Phosphorchlorid über. — Es krystallisirt aus Aether in grossen farblosen Prismen,

löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, riecht nach Bittermandelöl, schmilzt unter 40° und erstarrt bei 36°, verdampft schon bei gewöhnlicher Temperatur und lässt sich mit Wasserdämpfen überdestilliren. Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure entsteht Chlorbenzoesäure, bei mehrtägigem Erhitzen mit Ammoniak auf 100° Chlorbenzamid.

Kyaphenin, $\left.\begin{matrix}Є_7H_5\\ Є_7H_5\\ Є_7H_5\end{matrix}\right\}N_3$ (Cloez, Ann. 115, 23) (vergl. Cyanäthin S. 386). — In einem Kolben erhitzt man 2 Th. trocknes cyansaures Kalium mit 3 Th. Benzoylchlorür, entfernt aus dem Rückstande mit siedendem Wasser das Chlorkalium und reinigt das ungelöst bleibende Kyaphenin nach dem Trocknen durch Destillation. — Es ist eine neutrale, harte, krystallinischen Bruch zeigende Substanz, schmilzt bei 224°, siedet unzersetzt über 350°, löst sich nicht in Wasser, wenig in Alkohol und Aether und scheidet sich daraus beim Erkalten in kleinen gekrümmten Nadeln ab. Aetzkali entwickelt aus dem Kyaphenin in der Hitze Ammoniak, concentrirte Schwefelsäure löst es unter Bildung einer Sulfosäure, deren Bariumsalz löslich ist, concentrirte Salzsäure löst es auch beim Sieden nicht, gewöhnliche Salpetersäure löst es unverändert, rauchende Salpetersäure löst es und beim Eindampfen bleibt Nitrokyaphenin, $Є_{21}H_{12}(NΘ_2)_3N_3$, in Form kleiner Krystallnadeln.

Cressylcyanür, Benzylcyanür, Tolunitril, $\left.\begin{matrix}Є_7H_7\\ ЄN\end{matrix}\right\}$ (Cannizzaro, Ann. 96, 246). — Es entsteht beim Kochen des Chlorbenzyls, $\left.\begin{matrix}Є_7H_7\\ Cl\end{matrix}\right\}$, mit weingeistigem Cyankalium.

Cumonitril, $\left.\begin{matrix}Є_9H_{11}\\ ЄN\end{matrix}\right\}$ (Field, Ann. 65, 51). — Es wird bei der Destillation des cuminsauren Ammoniums erhalten. — Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die angenehm riecht, sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löst, bei 14° das spec. Gew. 0,765 besitzt und bei 239° siedet. — Beim Sieden mit Salpetersäure wird Cuminsäure (oder Nitrocuminsäure) gebildet; mit weingeistigem Kali entsteht in einigen Tagen Cuminamid.

Amidbasen, $\left.\begin{matrix}C_n H_{2n-7} \\ H \\ H\end{matrix}\right\} N.$

§. 397.

	Formel und Gewicht eines Moleculs.	Schmelzpunkt.	Siedepunkt.	Specifisches Gewicht.	Spec. Gew. des Dampfes (berechnet).	Spec. Volumen (berechnet).
Anilin	$\left.\begin{matrix}C_6 H_5 \\ H \\ H\end{matrix}\right\} N$ 93		184°,8	1,0361 bei 0°	3,22	106,8
Toluidin	$\left.\begin{matrix}C_7 H_7 \\ H \\ H\end{matrix}\right\} N$ 107	40°	198°	schwerer als Wasser	3,70	128,8
Xylidin	$\left.\begin{matrix}C_8 H_9 \\ H \\ H\end{matrix}\right\} N$ 121		213° bis 214°		4,22	150,8
Cumidin	$\left.\begin{matrix}C_9 H_{11} \\ H \\ H\end{matrix}\right\} N$ 135	unter 0°	225°	0,9526	4,67	172,8
Cymidin	$\left.\begin{matrix}C_{10} H_{13} \\ H \\ H\end{matrix}\right\} N$ 149		etwa 250°	leichter als Wasser	5,16	194,8

Diese Amidbasen verhalten sich zum Phenylalkohol, Cressylalkohol u. s. w., wie das Aethylamin zum Weingeist.

Von diesen Basen ist das Anilin am ausführlichsten untersucht worden, dessen Geschichte zu den lehrreichsten Capiteln der organischen Chemie gehört. Die am Anilin ermittelten Metamorphosen wiederholen sich in ähnlicher Weise bei den übrigen stickstoffhaltigen Basen und bis zu einem gewissen Grade auch bei den basischen Verbindungen der anderen fünfatomigen Elemente

Der von Laurent aufgestellte Grundsatz, dass bei Einwirkung des Chlors auf viele organische Verbindungen Wasserstoff als Salzsäure austrete und Chlor dessen Stelle einnehme, ohne die Fundamentaleigenschaften der Verbindungen sehr merklich zu ändern, war an vielen indifferenten Körpern und Säuren zur Genüge bewiesen, aber nicht an einer organischen Basis. Dieses veranlasste 1845 Hofmann (Ann. 53, 1) das Anilin mit Chlor zu behandeln, überhaupt Versuche zur Darstellung von Substitutionsproducten des Anilins anzustellen. — Das Chlor, wenn es auch mit einer sehr verdünnten Lösung des Anilins in Berührung kommt, ersetzt nicht weniger als 3 At. H und verwandelt einen anderen Theil des Anilins in Trichlorphenylalkohol. Ein Chlor- und Bichloranilin wurde aber auf Umwegen erhalten. Da sich herausstellte, dass das Isatin mit Kali destillirt Anilin lieferte und von dem Isatin zwei Substitutionsproducte, Chlorisatin und Bichlorisatin bekannt waren, so führte die Substitutionstheorie zu dem Versuche, aus diesen

beiden durch Destillation mit Kali Chloranilin und Bichloranilin darzustellen, welches in der That eintraf. Nicht alle Substitutionsproducte, Chloranilin, Bichloranilin und Trichloranilin, besitzen noch die charakteristischen Eigenschaften des Anilins, die Fähigkeit mit Säuren Salze zu bilden ist bei dem Trichloranilin verschwunden; die Basicität nimmt in dem Grade ab, als mehr Atome Chlor in das Anilin eintreten, so dass also die (elektronegativen) Eigenschaften des Chlors um so mehr in den Substitutionsproducten zur Geltung kommen, in je grösserer Atomzahl es darin vorhanden ist. — Brom verhält sich ebenso wie Chlor, Brom- und Bibromanilin können auch nur aus dem Brom- und Bibromisatin erhalten werden; das Brom steht hinsichtlich seiner Fähigkeit Wasserstoff zu substituiren dem Chlor kaum nach. — Das Jod hat dagegen eine weit geringere Verwandtschaft zum Wasserstoff, es vermag bei directer Einwirkung auf Anilin nur ein Atom H zu substituiren (Ann. 67, 61). — Cyan endlich bildet mit dem Anilin kein Substitutionsproduct mehr, sondern verbindet sich mit 2 Mol. desselben zu einer neuen Basis, $2(\text{Є}_6 H_7 N), Cy_2$ (Ann. 66, 129). — Die Vermuthung, mittelst Chlorcyan Cyan an die Stelle von Wasserstoff in Anilin einzuführen — indem die Verwandtschaft des Chlors für den Wasserstoff ein Austreten desselben veranlassen sollte —, schien sich zuerst nicht vollständig zu bestätigen; es verloren 2 Mol. 1 At. H in Form von Salzsäure und der Rest vereinigte sich mit dem Cyan zu einer neuen Basis, dem Melanin (Ann. 67, 124). Erst später zeigten Cahours und Cloez (Ann. 90, 91), dass wirklich bei Einwirkung des Chlorcyans auf eine kalt gehaltene ätherische Lösung des Anilins Salzsäure und ein Cyananilin gebildet werde, welches sich aber in der Wärme mit salzsaurem Anilin zu der Basis Hofmann's, dem salzsauren Melanilin, vereinige.

Ein letztes Substitutionsproduct des Anilins, Nitranilin, konnte endlich nicht direct aus Salpetersäure und Anilin dargestellt werden, es bildete sich jedoch bei der Reduction des Binitrobenzols mit Schwefelammoniums (Ann. 57, 201).

Die bis jetzt entdeckten Derivate des Anilins lehrten seine Substitutionsfähigkeit kennen, liessen aber noch viele Punkte seiner Constitution im Dunkeln. Es herschten vorzugsweise zwei Theorieen über die Zusammensetzung der stickstoffhaltigen Basen, die Ammoniaktheorie von Berzelius, nach welcher sie zusammengesetzte Ammoniake ($NH_3 + X$), und die Amidtheorie von Liebig, nach welcher sie mit Amid verbundene Radicale ($NH_2 + R$) sein sollten. Diese Ansicht Liebig's stellte sich nach Hofmann's Versuchen (Ann. 74, 117) mit dem Anilin als die vorzüglichere heraus, denn es gelang ihm durch Behandlung desselben mit den Bromüren der Alkohole ein zweites Atom H des NH_2 und durch gleiche Behandlung der resultirenden Base auch das letzte Atom H durch ein Alkoholradical zu ersetzen. Für die drei Gruppen wurden die Namen Amidbasen, Imidbasen und Nitrilbasen gewählt, je nachdem sie noch zwei, ein oder kein Atom H vom Ammoniak enthielten. Da endlich Chloranilin, Bromanilin und Nitranilin sich genau ebenso den Alkoholbromüren gegenüber verhielten und noch

2 At. H gegen Alkoholradicale vertauschten, so war für sie bewiesen, dass sich Cl, Br und $N\Theta_2$ in ihrem Radical befinden muss. — Mit der Bildung der Nitrilbasen war die Reihe der vom Ammoniak sich ableitenden Basen vollendet, aber nicht die Einwirkung der Alkoholbromüre, welche sich mit den Nitrilbasen zu den Bromüren einer neuen Reihe nicht flüchtiger Basen, den Ammoniumbasen, vereinigten (Ann. 78, 253; 79, 11). Die Entdeckung dieser Basen brachte die Ammoniumtheorie Ampère's und Berzelius' wieder zur Geltung, welche in der Auflösung des Ammoniaks in Wasser Ammoniumoxydhydrat und in den aus Ammoniak und den Säuren sich bildenden Salzen Ammonium annahmen. Die Unmöglichkeit das Ammoniumoxydhydrat zu isoliren und das Wiederauftreten des Ammoniaks, wenn ein Salz desselben mit Alkalien behandelt wurde, sprachen nicht zu Gunsten des Ammoniums. Es konnte jedoch füglich nicht mehr an der Zulässigkeit desselben gezweifelt werden, als durch Ersetzung der 4 At. H durch Alkoholradicale beständige Ammoniumoxydhydrate gewonnen waren, die einer höheren Temperatur bedurften, um eine dem Zerfallen desselben in Ammoniak und Wasser analoge Zersetzung zu erleiden, und die mit den Säuren Salze bildeten, aus denen sich die Oxydhydrate abscheiden liessen. — Auch in neuerer Zeit (Jahresber. 1858, 351 u. f.) hat das Anilin mit gedient, das Verhalten der Chlorüre und Bromüre mehratomiger Radicale — Bromäthylens, Chloroforms und doppelt Chlorkohlenstoffs — gegen Basen zu ermitteln.

Mit diesen Untersuchungen, welche bezweckten das Verhalten der Alkoholderivate gegen Anilin zu ermitteln, hielten andere gleichen Schritt, die die Zersetzungen des Anilins mit Säuren und ihren Abkömmlingen zum Gegenstande hatten. Ueber die vom Ammoniaktypus abgeleiteten Verbindungen der Säuren — über die Amide — hatten sich schon klare Anschauungen festgesetzt, man leitete sie von den Ammoniumsalzen durch Austritt von Wasser ab und gebrauchte die Benennungen Amide, Imide, Aminsäuren und Nitrile in derselben Bedeutung, in welcher sie noch heute angewandt werden. Die entsprechenden Anilinverbindungen unterschieden sich in der Zusammensetzung von ihnen nur dadurch, dass ein oder mehrere Atome H durch ein oder mehrere Atome Phenyl vertreten waren, und es wurden für sie Namen gewählt, die dieses Verhältniss in Erinnerung brachten: Man bezeichnete mit Aniliden die den einbasischen, mit Dianiliden die den zweibasischen und mit Trianiliden die den dreibasischen Säuren, mit Anilen die den Imiden und mit Anilsäuren die den Aminsäuren correspondirenden Verbindungen.

Ganz besonders werthvoll wurde das Anilin noch dadurch, dass sich mit ihm derartige Verbindungen in der Regel leichter darstellen liessen, als mit dem Ammoniak.

§. 398. Anilin, $\left.\begin{matrix}\Theta_6 H_5\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N$. — Es wurde 1826 von Unverdorben (Pogg. Ann. 8, 397) bei der trocknen Destillation des Indigos

entdeckt und von ihm Krystallin genannt; später erhielt es noch die Namen Kyanol von Runge und Benzidam von Zinin, welche durch den zuerst von Fritzsche gewählten Namen Anilin verdrängt worden sind. — Phenylalkohol mit Ammoniak mehrere Wochen im zugeschmolzenen Rohre auf 100° bis 300° erhitzt bildet Anilin (Laurent, Journ. f. prakt. Chem. 32, 286). Das Anilin entsteht aus dem Indigo bei trockner Destillation (Unverdorben l. c.) oder bei Destillation mit Kali (Fritzsche, Journ. f. prakt. Chem. 20, 453); die beim Kochen des Indigos mit Kalilauge sich bildende Anthranilsäure zerfällt beim Erhitzen in Kohlensäure und Anilin (Fritzsche, Ann. 39, 86) und das bei Behandlung des Indigos mit Salpetersäure sich bildende Isatin liefert bei der Destillation mit Kalilauge ebenfalls Anilin (Hofmann, Ann. 53, 11). Aus mehreren mit der Anthranilsäure isomeren Verbindungen wird Anilin gewonnen, wenn man sie in Dampfform über glühenden Kalk leitet; aus der Salicylaminsäure (in sehr geringer Menge) und dem Nitrotoluol (in grosser Menge) (Hofmann und Muspratt, Ann. 53, 221); das ebenfalls isomere Benzalanin zerlegt sich in Kohlensäure und Anilin beim Erhitzen mit Platinschwamm (Chancel, Journ. f. prakt. Chem. 47, 148) und mit Alkalien (Cahours, Ann. 109, 28). Reducirende Substanzen verwandeln das Nitrobenzol in Anilin; Zinin (Journ. f. prakt. Chem. 27, 146), der diese Reaction entdeckte, wandte Schwefelammonium an; dasselbe bewirkt eine Mischung von Salzsäure und Weingeist mit Zink (Hofmann, Ann. 55, 201), Eisenfeile und Essigsäure (Béchamp, Ann. 92, 402) und eine Auflösung der arsenigen Säure in Natronlauge (Wöhler, Ann. 102, 127). — Das Azoxybenzid — aus Nitrobenzol und weingeistigem Kali sich bildend — liefert bei der Destillalion Anilin und Azobenzid (Zinin, Journ. f. prakt. Chem. 36, 101). — Im Steinkohlentheer (Runge, Journ. f. prakt. Chem. 1, 22) und in den Destillationsproducten der Knochen (Anderson, Ann. 94, 358) findet sich Anilin.

Das bei der Destillation des Steinkohlentheers übergehende und im Wasser niedersinkende Oel (schweres Steinkohlentheeröl) wird in grossen Gefässen (Schwefelsäureballons) mit starker Salzsäure geschüttelt, die nach ruhigem Stehen sich absondernde wässrige Schicht von dem aufschwimmenden Oel befreit und wiederholt mit neuen Mengen Steinkohlentheeröl geschüttelt, dann durch ein Tuch und graues Löschpapier filtrirt und mit Kalkmilch in einer Kupferblase destillirt. Wenn etwa die Hälfte übergegangen ist, wird das milchige Destillat mit Salzsäure vermischt, abgedampft, der Rückstand mit Kali destillirt, das übergehende Oel in Aether gelöst und diese Lösung mit Salzsäure geschüttelt; es tritt dadurch Scheidung in eine salzsaure Lösung, welche Anilin und Leukolin gelöst enthält, und in eine ätherische Lösung ein, in welcher die noch anhängenden neutralen Oele sich befinden. Die salzsaure Lösung wird in einem hohen Cylinder mit Kalihydrat vermischt, das aufsteigende basische Oel mit einem Heber abgenommen, in absolutem Weingeist gelöst, mit weingeistiger Oxalsäure neutralisirt und nach einigen Stunden die Mutterlauge, in welcher oxalsaures Leukolin gelöst ist, von den Krystallen des oxalsauren Anilins abgegossen. Aus diesen gewinnt man endlich durch Destillation mit Kalilauge das Anilin (Hofmann, Ann. 47, 37).

In sehr concentrirter heisser Kali- oder Natronlauge löst man gepulverten Indigo und unterwirft die braunrothe Masse in einer Retorte der Destillation; das zugleich mit ammoniakalischem Wasser übergehende Anilin wird rectificirt und durch Ueberführung in ein Salz u. s. w. gereinigt (Fritzsche l. c.).

Durch die mit Ammoniak vermischte weingeistige Lösung des Nitrobenzols wird anhaltend Schwefelwasserstoff geleitet, nach einigen Tagen die Flüssigkeit vom ausgeschiedenen Schwefel abgegossen und in gelinder Wärme verdunstet; das Anilin scheidet sich nach Entfernung des meisten Weingeistes in Oeltropfen ab (Zinin l. c.).

In eine Retorte bringt man 1 Th. Nitrobenzol, 1,2 Th. Eisenfeile und 1 Th. concentrirte Essigsäure, giesst das bei der von selbst eintretenden Reaction Uebergehende in die Retorte zurück und destillirt zur Trockne; das Destillat scheidet auf Zusatz von concentrirter Kalilauge Anilin ab (Béchamp l. c.).

Das Anilin ist ein farbloses, dünnflüssiges Liquidum, welches stark das Licht bricht, eigenthümlich schwach nach Wein riecht, brennend schmeckt, bei 0° das spec. Gew. 1,0361 besitzt, bei — 20° dick aber nicht fest wird und bei 184°,8 siedet. An der Luft färbt es sich dunkler und verharzt und die Destillation muss zur Vermeidung der Färbung in einer Wasserstoff- oder Kohlensäureatmosphäre ausgeführt werden. Das Anilin löst etwas Wasser und wird von Wasser — von heissem mehr als von kaltem — in geringer Menge gelöst; es mischt sich in jedem Verhältniss mit Weingeist, Aether, den flüchtigen und fetten Oelen. Zur Erkennung des Anilins können die folgenden Reactionen dienen: Ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenholzstab wird von Anilin gelb gefärbt; beim Vermischen mit wässriger Chlorkalklösung entsteht eine violettblaue Färbung, die auf Zusatz von Säuren in Roth übergeht; von chromsaurem Kalium oder Schwefelsäure wird es rein blau gefärbt: man bringt zu dem Zwecke etwas Anilin oder ein Anilinsalz in eine Porzellanschale, setzt einige Tropfen concentrirter Schwefelsäure und eine Spur chromsauren Kaliums hinzu; die schnell sich einstellende schön blaue Färbung verschwindet in dem Masse, als Wasser angezogen wird. — Diese zur Erkennung des Anilins schon lange benutzten Reactionen haben in neuerer Zeit Veranlassung zur Darstellung einiger rother und violetter Farbstoffe aus dem Anilin gegeben, worüber unten Näheres angeführt wird.

Das Anilin bläut nicht geröthetes Lackmuspapier und röthet nicht Curcumapapier, bringt Niederschläge in den Aluminium-, Zink- und Eisen(oxydul- und -oxyd)salzen hervor, wird in der Kälte aus seinen Salzen durch Ammoniak gefällt, während es selbst in der Wärme das Ammoniak austreiben kann. Die Anilinsalze sind farblos und geruchlos, färben sich aber an der Luft roth.

Salzsaures Anilin, C_6H_7N,HCl. Feine Nadeln, die sich leicht in Wasser und Weingeist lösen und unzersetzt sublimiren. Platinchlorid zur weingeistigen Lösung gemischt bewirkt die Bildung feiner Nadeln, $C_6H_7N,HCl,PtCl_2$, die sich wenig in Aetherweingeist, nicht in Aether lösen. — Schwefelsaures Anilin, $2(C_6H_7N),SH_2O_4$. Es krystallisirt aus heissem Weingeist in silberglänzenden Blättchen, ist leicht löslich in Wasser, verdünntem Weingeist und kochendem absolutem Weingeist, wenig in kaltem absolutem Alkohol und nicht in Aether. — Oxalsaures Anilin, $2(C_6H_7N),C_2H_2O_4$. Es krystallisirt aus Wasser in Blättchen, aus Weingeist in sternförmig vereinigten Nadeln, löst sich leicht in Wasser, schwierig in absolutem Alkohol, nicht in Aether. Die Krystalle färben sich bei 100°, zersetzen sich in etwas höherer Temperatur unter Schmelzung und Entwickelung von Anilin, Kohlensäure und (bei 160° bis 180°) Kohlenoxyd und hinterlassen eine rothe Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einem Gemenge von Formanilid und Oxanilid gesteht.

In Berührung mit Chromsäure entzündet sich das Anilin; bei Vermischung der wässrigen Lösungen beider Substanzen entstehen dunkelblau oder dunkelgrün gefärbte Niederschläge; übermangansaures Kalium wird durch Anilin reducirt und beim Erwärmen bringt es in Silberlösung einen schwarzbraunen, in Goldlösung einen purpurfarbenen Niederschlag hervor. Die wässrige Lösung des schwefelsauren Anilins entwickelt beim Kochen mit Bleisuperoxyd Kohlensäure, riecht nach Ameisensäure, nimmt eine blaue Farbe an und enthält Ammoniak (siehe unten „Fuchsin") (Hofmann, Ann. 47, 37). — Das Anilin wird von starker Salpetersäure unter reichlicher Entwickelung rother Dämpfe in Trinitrophenylalkohol verwandelt (Hofmann, Ann. 47, 72); bei Destillation mit verdünnter Salpetersäure bilden sich Nitro-, Binitro- und Trinitrophenylalkohol (Hofmann, Ann. 103, 348). — Nach Hunt wird das Anilin, wenn seine salpetersaure Lösung mit Stickoxyd oder das salzsaure Salz mit salpetrigsaurem Silber behandelt wird, nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Anilin.}}{2\,C_6H_7N} + N_2O_3 = \underset{\text{Phenylalkohol.}}{2\,C_6H_6O} + 4\,N + H_2O$$

zerlegt, während Hofmann (Ann. 75, 356) nach dem ersten Verfahren nur harzige Substanzen und Nitrophenylalkohol, nach dem zweiten aber auch Phenylalkohol erhielt. Mathiessen (Ann. 108, 212) fand, dass das Endresultat der Einwirkung salpetriger Säure auf Anilin allerdings Phenylalkohol, Stickgas und Wasser ist, dass aber stets nach den beiden von Hunt angegebenen Methoden, oder auch bei directer Einwirkung salpetriger Säure auf Anilin die Zersetzung in zwei Phasen vor sich geht:

$$\text{I.}\quad \underset{\text{Anilin.}}{2\,C_6H_7N} + 2\,H_2O + N_2O_3 = \underset{\text{Phenylalkohol.}}{2\,C_6H_6O} + 2\,NH_3 + N_2O_3.$$

$$\text{II.}\quad 2\,NH_3 + N_2O_3 = 4\,N + 3\,H_2O.$$

Das in der ersten Phase auftretende Ammoniak lässt sich nicht nur bei Zersetzung des Anilins mit salpetriger Säure nachweisen, sondern auch bei Behandlung des Anilins mit Braunstein und Schwefelsäure oder übermangansaurem Kalium (Ann. 111, 89).

Das Anilin und seine Derivate (auch Toluidin und Nitranisidin) zerlegen sich in alkoholischer Lösung mit salpetriger Säure in der Art, dass in 2 Mol. Anilin 3 H durch N ersetzt, also durch Eintritt des dreiatomigen $\overset{'''}{N}$ die beiden Molecüle zusammengehalten werden:

$$2\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N + NHO_2 = C_{12}H_{11}N_3 + 2\,H_2O.$$

Diese Verbindungen krystallisiren gut, besitzen sehr schwach basische Eigenschaften, geben mit Platinchlorid (und Goldchlorid) mit Leichtigkeit Doppelverbindungen, z. B. $C_{12}H_{11}N_3, 2\,HCl, 2\,PtCl_2$, denen zufolge sie Diamide sind und vielleicht die Formel $\left.\begin{matrix}C_6H_4N\\C_6H_7\end{matrix}\right\}N_2$ besitzen. — Bei Behandlung dieser Diamide in alkoholischer Lösung mit salpetriger Säure werden wieder 3 H durch N ersetzt und es entstehen salpetersaure Salze, aus welchen Alkalien Basen von der Formel $\left.\begin{matrix}C_6H_4N\\C_6H_4N\end{matrix}\right\}N_2$

fällen. Diese letzteren sind weissgelbe, in Wasser schwer lösliche Niederschläge, die mit der grössten Heftigkeit explodiren und Platinverbindungen von der Zusammensetzung $C_{12}H_8N_4, 2HCl, 2PtCl_2$ bilden (Griess, Ann. 113, 337; Supplement 1, 100).

Chlorgas verwandelt das Anilin unter starker Wärmeentwickelung in einen schwarzen Theer; wird es durch die wässrige, weingeistige oder salzsaure Lösung geleitet, so färbt diese sich erst blau, dann schwarz und scheidet wieder einen schwarzen Theer aus, der bei der Destillation mit Wasser Trichloranilin, Trichlorphenylalkohol und Salzsäure entwickelt und Kohle hinterlässt (Hofmann, Ann. 53, 8). Die salzsaure Lösung des Anilins liefert bei Behandlung mit Chlorgas eine Salmiak enthaltende Flüssigkeit und ein harziges Product, welches mit Wasser von 60° bis 70° übergossen bei fortgesetzter Einwirkung des Chlors sich in Chloranil, $C_6Cl_4O_2$, verwandelt (Geuther und Hofacker, Ann. 108, 54). Auch Salzsäure und chlorsaures Kalium bilden aus dem Anilin Salmiak und Chloranil; zuerst entsteht noch, namentlich bei langsamem Zusatz des chlorsauren Kaliums, eine in kleinen Flocken sich abscheidende Verbindung, die auch von chloriger Säure aus dem salzsauren Anilin hervorgebracht wird (Fritzsche, Journ. f. prakt. Chem. 28, 202; Hofmann, Ann. 47, 67).

Brom und Bromwasser setzen sich mit Anilin zu bromwasserstoffsaurem Anilin und Tribromanilin um (Fritzsche, ibid. 28, 204). — Jod löst sich im Anilin mit brauner Farbe unter Bildung der jodwasserstoffsauren Salze des Anilins und Jodanilins (Fritzsche, ibid. 28, 202. Hofmann, Ann. 67, 64).

Trocknes Anilin verschluckt Cyangas unter Wärmeentwickelung, wobei es sich dunkler färbt, den Geruch nach Blausäure entwickelt und braun gefärbtes Cyananilin absetzt; die alkoholische Lösung des Anilins scheidet beim Durchleiten von Cyangas, bis die Flüssigkeit danach riecht, fast reines Cyananilin ab (Hofmann, Ann. 66, 129).

Chlorcyan wird unter starker Wärmeentwickelung vom Anilin verschluckt, dabei nimmt es eine dunkle Farbe an, verdickt sich und wird in salzsaures Melanilin verwandelt; demselben ist Anilinharnstoff beigemengt und um so mehr, je weniger das Wasser ausgeschlossen wird. Wie das Chlorcyan wirkt auch das Bromcyan, während das Jodcyan nur Jodanilin neben Blausäure und einem braunen jodhaltigen Producte hervorbringt (Hofmann, Ann. 67, 129).

Wird jedoch das Chlorcyan durch eine kalt gehaltene ätherische Lösung des Anilins geleitet, so fällt reines salzsaures Anilin und die davon abgegossene ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten Cyananilid:

$$2C_6H_7N + CNCl = \underbrace{C_6H_7N, HCl}_{\text{Salzsaures Anilin.}} + \underbrace{C_6H_6(Cy)N}_{\text{Cyananilid.}};$$

erst beim Erhitzen des salzsauren Anilins mit Cyananilid oder wenn beim Einleiten des Chlorcyans in Anilin Temperaturerhöhung eintritt, bildet sich salzsaures Melanilin, $C_{13}H_{13}N_3, HCl$ (Cahours und Cloez, Ann. 90, 91).

Carbonylchlorür erstarrt mit Anilin zu einer Krystallmasse aus salzsaurem Anilin und Carbanilid bestehend (Hofmann, Ann. 57, 267). Auch mit Phosphorchlorür und Chlorkiesel bilden sich krystallisirende Verbindungen (Hofmann, ibid.).

Eine Mischung von Anilin und Schwefelkohlenstoff entwickelt Schwefelwasserstoff und erstarrt nach mehreren Wochen zu krystallinischem Sulfocarbanilid. — Cyansäuredampf wird von Anilin absorbirt unter Wärmeentwickelung und Bildung von Carbanilanid (Hofmann, ibid.). — Mit Cyansäureäther mischt sich das Anilin unter Bildung von Aethyl-Phenylharnstoff (Wurtz, Ann. 80, 349).

Das Anilin verwandelt sich beim Sieden mit rauchender Schwefelsäure zuerst in Sulfanilsäure ($C_6H_7NSO_3$), darauf in Disulfanilsäure ($C_6H_7NS_2O_6$) (Buckton und Hofmann, Ann. 100, 163).

Die Bromüre und Jodüre der Alkohole bilden mit dem Anilin die brom- und jodwasserstoffsauren Salze neuer Basen, in welchen 1 At. H des Anilins durch ein Alkoholradical ersetzt ist, z. B.:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ Br \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N, HBr$$

Anilin. Bromäthyl. Bromwasserstoffsaures Aethylanilin.

(Hofmann, Ann. 74, 117).

Mit dem Aethylenbromür verbindet sich das Anilin bei mehrstündigem Erhitzen auf 100°, wenn auf 2 Vol. Anilin 1 Vol. des Bromürs angewandt wird, zu bromwasserstoffsaurem Anilin und bromwasserstoffsaurem Aethylen-Anilin (und geringen Mengen zweier anderer Basen):

$$4\,C_7H_7N + 2\,C_2H_4Br_2 = 2\,C_6H_7N, HBr + \left.\begin{matrix} (\overset{''}{C_2H_4})_2 \\ (C_6H_5)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2Br_2$$

Bromwasserstoffsaures Anilin. Bromwasserstoffsaures Diäthylen-Diphenyldiamin.

(Hofmann, Ann. de Chim. et de Phys. [3.] 54, 197).

Lässt man dagegen Aethylenbromür mit einem grossen Ueberschuss von Anilin eine halbe Stunde sieden, so bildet sich Monoäthylen-Diphenyldiamin, $\left.\begin{matrix} \overset{''}{C_2H_4} \\ (C_6H_5)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$ (Hofmann, Centralbl. 1860, 17).

Chloroform und Anilin bilden beim Erhitzen auf 180° bis 190° salzsaures Anilin und salzsaures Formyl-Diphenyldiamin:

$$4\,C_6H_7N + CHCl_3 = 2\,C_6H_7N, HCl + \left.\begin{matrix} \overset{'''}{CH} \\ (C_6H_5)_2 \\ H \end{matrix}\right\} N_2, HCl$$

Salzsaures Anilin. Salzsaures Formyl-Diphenyldiamin.

(Hofmann l. c.).

Doppelt Chlorkohlenstoff und Anilin zersetzen sich bei 170° bis 180° in salzsaures Anilin und die salzsaure Verbindung einer neuen

Basis, deren Formel $\left.\begin{matrix}\mathrm{C}'''\\(\mathrm{C_6H_5})_3\\\mathrm{H_2}\end{matrix}\right\}\mathrm{N_3}$ oder $\left.\begin{matrix}\mathrm{CN}\\(\mathrm{C_6H_5})_3\\\mathrm{H_2}\end{matrix}\right\}\mathrm{N_2}$ zu schreiben ist, nach der Gleichung:

$$6\,\mathrm{C_6H_7N} + \mathrm{CCl_4} = \mathrm{C_{19}H_{17}N_3,HCl} + 3\,\mathrm{C_6H_7N,HCl}$$

(Hofmann l. c.).

Die von Runge schon beobachtete blaue Färbung des Anilins beim Vermischen desselben mit einer Chlorkalklösung hat Veranlassung zur Darstellung einiger Farbstoffe aus dem Anilin gegeben. Nach Béchamp (Ann. de Chim. et de Phys. [3.] 59, 396) bildet sich beim Erhitzen des Anilins mit Salzen der Metalle, deren Oxyde leicht reducirbar sind, der blaue, violette oder rothe Farbstoff, ohne dass die Mischung dabei am Gewicht verliert; die Säure des Salzes nimmt keinen Antheil an dieser Metamorphose, das Metall wird reducirt. Z. B. Anilin wird beim Kochen mit einer concentrirten Eisenchloridlösung schön roth, zugleich entsteht Eisenchlorür; krystallisirtes salpetersaures Quecksilber(oxydul) ($\mathrm{NHg_2\Theta_3,H_2\Theta}$) mit dem doppelten Gewicht Anilin auf 200° erhitzt setzt alles Quecksilber metallisch ab, während das Anilin sich roth färbt; wasserfreies Chlorzinn mit Anilin erhitzt erzeugt den rothen Farbstoff erst dann, wenn Wasser hinzugefügt wird; Chlorzink, schwefelsaures Zink oder Kupfer, chlorsaures Kalium, salpetersaures Blei u. s. w. bilden mit dem Anilin den rothen Farbstoff nicht, er kann auch nicht hervorgebracht werden mit Eisenoxydhydrat, Quecksilberoxyd, essigsaurem Quecksilber(oxydul), chromsaurem Quecksilber(oxyd). Von den Säuren bewirkt Arsensäure — die dabei zu arseniger Säure reducirt wird — die Bildung des Farbstoffs, aber salpetersaures Anilin kann bis auf 210° mit Anilin erhitzt werden, ohne eine Veränderung hervorzubringen.

Der rothe Farbstoff — Fuchsin —, $\mathrm{C_{12}H_{12}N_2\Theta}$ (?), lässt sich auf folgende Weise mit salpetersaurem Quecksilber(oxydul) in isolirter Form erhalten: Das beim Erhitzen von 2 Th. Anilin mit 1 Th. $\mathrm{NHg_2\Theta_3,H_2\Theta}$ auf 200° erhaltene Product wird in Wasser vertheilt, verdunstet, die Flüssigkeit von dem aus salpetersaurem Anilin, Anilin und Fuchsin bestehenden Rückstand abgegossen, derselbe mit Sodalösung übergossen und die ungelöst bleibende halbflüssige Masse einige Zeit auf 150° zur Entfernung des Wassers erhitzt. Beim Uebergiessen mit grossen Mengen Benzol wird dieser Masse das Anilin entzogen und sie dabei hart und pulverisirbar; sie wird mit Aether gewaschen, so lange sich derselbe noch färbt, dann getrocknet, in verdünnter Salzsäure gelöst, die rothe Lösung filtrirt, mit verdünntem Ammoniak vermischt, der rothe Niederschlag von Fuchsin getrocknet, in wenig Weingeist gelöst und mit Aether wieder gefällt. Der Niederschlag, Fuchsin, besteht nach dem Trocknen aus grünen, metallisch glänzenden, nicht krystallinischen Schüppchen. — Bei der Behandlung des rohen Fuchsins mit Salzsäure bleibt ein violetter, mit dieser Farbe in Alkohol löslicher Farbstoff ungelöst.

Das Fuchsin löst sich in geringer Menge mit rother Farbe in Wasser, leicht in Alkohol, nicht in Aether; es bildet mit den Säuren nicht krystallisirende Salze, die im neutralen Zustande roth, bei überschüssiger Säure gelb sind; schweflige Säure entfärbt allmälig die Lösung, beim Verdunsten wird sie wieder roth. — Salzsaures Fuchsin, $\mathrm{C_{12}H_{12}N_2\Theta,HCl}$ (?), ist röthlichgelb, die concentrirte Lösung intensiv roth und giebt mit den Ammoniumsalzen der Oxalsäure, Phosphorsäure und Arsensäure die Fuchsinsalze dieser Säure als rothe Niederschläge, die sich in reinem Wasser lösen. Platinchlorid bringt in der Lösung des salzsauren Fuchsins einen violetten, nicht krystallinischen Niederschlag — $\mathrm{C_{12}H_{12}N_2\Theta,HCl,PtCl_2}$ (?) — hervor, der nicht in Wasser, wenig in Aether, leichter mit violetter Farbe in Alkohol löslich ist.

Von Willm (Repert. de Chim. 1860, 204) ist eine Analyse des violetten Farbstoffs des Anilins — Anileïn — ausgeführt und dafür die der Formel $\mathrm{C_{18}H_{17}N_3\Theta}$ entsprechende Zusammensetzung gefunden. Dieses Anileïn giebt mit concentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure blaue Lösungen, die auf Zusatz von Wasser wieder violett werden.

Zur Darstellung der Anilinfarben (Jahresber. 1859, 755. Chem. Centralbl. 1860) hat man folgende Methoden in Anwendung gebracht: Eine (salz-)saure

Lösung des Anilins wird allmälig mit Chlorkalk vermischt, wobei eine Flüssigkeit resultirt, welche frisch verwandt blau, nach mehreren Stunden lila und purpurn färbt (Beale und Kirkham); eine kalte Lösung des schwefelsauren Anilins wird mit einer wässrigen Lösung des chromsauren Kaliums vermischt, der nach 12 Stunden gebildete Niederschlag mit kaltem Wasser gewaschen und nach dem Trocknen bei 100° mit Benzol digerirt; der ungelöst bleibende Farbstoff wird getrocknet, in Holzgeist gelöst und daraus durch Verdunsten wieder gewonnen; eine starke weingeistige Lösung desselben zu einer kochenden verdünnten Lösung von Weinsäure oder Oxalsäure gefügt, färbt nach dem Erkalten Seide und Baumwolle lila oder purpurroth (Perkin). Anilin wird 15 bis 20 Minuten mit wasserfreiem Zinnchlorid gekocht, die beim Erkalten gallertartig erstarrende Masse in heissem Wasser gelöst und filtrirt, worauf sich beim Erkalten der Farbstoff abscheidet (Renard, Franc, Brooman, Verguin, Schlumberger). Eine schwefelsaure Lösung des Anilins wird mit Braunstein (Kay), Bleisuperoxyd (Price) oder übermangansaurem Kalium (Williams) erhitzt.

Chlor-, Brom- und Jodsubstitutionsproducte des Anilins.

§. 399.

	Formel und Gewicht eines Moleculs.	Schmelzpunkt.	Siedepunkt.	Spec. Gewicht.	Spec. Gew. d. Dampfes (ber.).	Spec. Volumen (ber.).
Chloranilin..	$\left.\begin{matrix}C_6H_4Cl\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ 127,5	64° bis 65° (Erstarrungsp. 57°)	über 200° unter theilweiser Zersetzung	schwerer als Wasser	4,41	124,1
Bromanilin..	$\left.\begin{matrix}C_6H_4Br\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ 172	50° (Erstarrungsp. 46°)			5,95	129,1
Jodanilin ...	$\left.\begin{matrix}C_6H_4J\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ 219	60° (Erstarrungsp. 51°)		schwerer als Wasser	7,58	138,8
Bichloranilin	$\left.\begin{matrix}C_6H_3Cl_2\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ 162				5,61	141,4
Bibromanilin	$\left.\begin{matrix}C_6H_3Br_2\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ 251	50° bis 60°			8,69	151,4
Trichloranilin.......	$\left.\begin{matrix}C_6H_2Cl_3\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ 196,5				6,80	158,7
Tribromanilin.......	$\left.\begin{matrix}C_6H_2Br_2\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ 330	117°	300° ungefähr		11,42	173,7
Chlorbibromanilin	$\left.\begin{matrix}C_6H_2ClBr_2\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ 285,5				9,88	168,7
αNitranilin..	$\left.\begin{matrix}C_6H_4(NO_2)\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ 138	108°	über 285°		4,77	134,3
βNitranilin..	$\left.\begin{matrix}C_6H_4(NO_2)\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ 138	141°			4,77	134,3
Binitranilin .	$\left.\begin{matrix}C_6H_3(NO_2)_2\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ 183	185°				

Chloranilin, $\left.\begin{matrix}C_6H_4Cl\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ (Hofmann, Ann. 53, 12). — Man unterwirft ein Gemenge von Chlorisatin, Kalilauge und festem Kalihydrat der Destillation; es geht mit den Wasserdämpfen ein im Halse der Retorte und in der Vorlage krystallinisch erstarrendes Oel über, das nicht alkalisch reagirt; sobald aber der Inhalt der Retorte fast trocken geworden ist, entwickeln sich Wasserstoff und Ammoniak, das braune ölartige Destillat erstarrt nicht mehr und der obere Theil der Retorte beschlägt sich mit einer blauen Materie. Die zuerst übergehende krystallinische Masse ist Chloranilin, welches man auf einem Filter mit Wasser auswäscht und aus heissem Weingeist umkrystallisirt; das zuletzt übergehende nicht erstarrende Oel ist Anilin. — Chlormelanilin liefert bei der trocknen Destillation Chloranilin. — Das Chloranilin krystallisirt sehr leicht in regulären Oktaedern, die sich an der Luft nicht ändern, in Alkohol und Aether, den fetten und ätherischen Oelen leicht, in Wasser nur wenig löslich und im Geruch und Geschmack vom Anilin nicht zu unterscheiden sind; sie schmelzen zwischen 64° bis 65°, das Thermometer sinkt beim Erstarren auf 57°, verflüchtigen sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, lassen sich leicht mit Wasserdämpfen überdestilliren, werden aber bei der Destillation für sich theilweise zersetzt. Die gelbe Färbung des Fichtenholzes wird durch eine saure Chloranilinlösung wie vom Anilin hervorgebracht, dagegen wird von Chlorkalk nur eine schwach violette, rasch in Orange übergehende, von Chromsäure keine Färbung bewirkt.

Die Salze des Chloranilins reagiren sauer und werden auf Zusatz einer Säure zu einer alkoholischen Lösung der Basis als Krystallbrei gefällt und aus heissem Wasser oder Alkohol umkrystallisirt. — Salzsaures Chloranilin, C_6H_6ClN,HCl, krystallisirt in durchsichtigen, gut ausgebildeten Krystallen, die bei vorsichtigem Erhitzen sublimiren. Platinchlorid bringt einen gelben Niederschlag, $C_6H_6ClN,HCl,PtCl_2$, hervor, der sich in siedendem Wasser, Alkohol und Aetherweingeist löst. — Saures oxalsaures Anilin, $2(C_6H_6ClN,C_2H_2O_4)+H_2O$. In kaltem Wasser und Alkohol schwer lösliche salpeterähnliche Krystallnadeln, die beim Lösen des Chloranilins in warmer wässriger Oxalsäure und beim Vermischen der warmen weingeistigen Lösung der Basis mit so viel Oxalsäure, dass die Basis im grossen Ueberschuss bleibt, sich bilden.

Das Chloranilin wird von chlorsaurem Kalium und Salzsäure in Trichlor- oder Quintichlorphenylalkohol, zuletzt in Chloranil, von Chlor in Trichloranilin, von Brom in Bibromchloranilin verwandelt; Salpetersäure verwandelt es in eine gelbe krystallisirende Säure, vielleicht Pikrinsäure, oder eine harzige Substanz; bei der Destillation mit trocknem Kalk oder Baryt entwickeln sich Anilin, Ammoniak und Wasser und im Rückstande befinden sich Chlorcalcium und viel Kohle. Kaliumamalgam regenerirt Anilin.

Bichloranilin, $\left.\begin{matrix}C_6H_3Cl_2\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ (Hofmann l. c.). — Wegen der Schwierigkeit, das Bichlorisatin vom Chlorisatin zu trennen, wurde ein Gemenge derselben der Destillation mit Kali unterworfen und neben Oktaedern des Chloranilins eine in langen Prismen krystallisirende Basis, offenbar das Bichloranilin, erhalten.

Trichloranilin, $\left.\begin{matrix}C_6H_2Cl_3\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N$ (Hofmann l. c.). — Das Gemenge von Trichloranilin und Trichlorphenylalkohol, welches sich bei der Einwirkung des Chlors auf Anilin bildet, wird mit Kali der Destillation unterworfen, wobei mit den Wasserdämpfen das Trichloranilin überdestillirt. — Sehr flüchtige lange Nadeln, wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich; die Lösung reagirt neutral und die Substanz verbindet sich weder mit Basen noch Säuren.

Chlorbibromanilin, $\left.\begin{matrix}C_6H_2ClBr_2\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N$ (Hofmann l. c.). — Chloranilin oder die Auflösung eines Salzes wird mit Brom vermischt und das Product aus heissem Weingeist umkrystallisirt. — Weisse Prismen, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, in heissem Wasser schmelzend und sich mit den Wasserdämpfen verflüchtigend; sie lösen sich in heisser Salzsäure und heisser Kalilauge oder Ammoniak, krystallisiren aber beim Erkalten wieder unverändert heraus.

Bromanilin, $\left.\begin{matrix}C_6H_4Br\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N$ (Hofmann, Ann. 53, 41). — Bromisatin wird mit Kali oder Brommelanilin für sich destillirt: vergl. Chloranilin. — Es gleicht sehr dem Chloranilin, ist vollständig bei 50⁰ geschmolzen und das Thermometer sinkt beim Erstarren auf 46⁰. — Salzsaures Bromanilin, C_6H_6BrN,HCl, schiesst beim langsamen Verdunsten seiner Lösung in wohlausgebildeten Krystallen an und giebt mit Platinchlorid einen Niederschlag, $C_6H_6BrN,HCl,PtCl_2$. — Oxalsaures Bromanilin, $2C_6H_6BrN,C_2H_2O_4$. In Wasser und Alkohol schwer, in Aether nicht lösliche undeutliche Krystalle. Kaliumamalgam regenerirt Anilin aus dem Bromanilin.

Bibromanilin, $\left.\begin{matrix}C_6H_3Br_2\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N$ (Hofmann l. c.). — Bibromisatin wird mit Kali destillirt. — Grosse, platte, vierseitige rhombische Säulen, wenig in heissem Wasser, leicht in Weingeist löslich, zwischen 50⁰ bis 60⁰ schmelzend und in seiner Lösung Fichtenholz gelb färbend. — Die Salze sind wenig beständig. — Salzsaures Bibromanilin, $C_6H_5Br_2N,HCl$, palmzweigartige Krystalle, die von warmem Wasser unter Abscheidung der Basis zersetzt werden und beim Verweilen über Aetzkalz die Salzsäure verlieren. Platinchlorid bringt in der Lösung einen orangefarbenen Niederschlag hervor.

Tribromanilin, $\left.\begin{matrix}C_6H_2Br_3\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N$ (Fritzsche, Journ. f. prakt. Chem. 28, 204. Hofmann l. c.). — Trocknes Anilin wird mit überschüssigem Brom oder die Lösung eines Anilinsalzes mit Bromwasser vermischt und der krystallinische Niederschlag nach dem Trocknen der Destillation unterworfen. — Weisse, glänzende, spröde Nadeln, die bei 117⁰ schmelzen, bei etwa 300⁰ destilliren, nicht in Wasser, wenig in kaltem Alkohol, leicht in kochendem Alkohol und Aether löslich sind. Das Tribromanilin vereinigt sich nicht mit Säuren oder Basen, kann mit concentrirter Kalilauge gekocht

und mit concentrirter Schwefelsäure bis zum Kochen erhitzt werden, ohne sich zu zersetzen.

Jodanilin, $\left.\begin{matrix}C_6H_4J\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ (Hofmann, Ann. 67, 61). — Wasserfreies Anilin wird nach und nach mit dem 1½fachen Gewicht Jod, die entstandene krystallinische Masse mit verdünnter Salzsäure vermischt, die Lösung — welche salzsaures Anilin enthält — von dem abgeschiedenen salzsauren Jodanilin abgegossen, dieses mit etwas Salzsäure abgewaschen und aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Das so gewonnene in grossen, perlmutterglänzenden Tafeln anschiessende salzsaure Jodanilin wird in wässriger Lösung mit Ammoniak zersetzt, der weisse krystallinische Niederschlag von Jodanilin in Alkohol gelöst und mit Wasser aus der Lösung das Jodanilin gefällt. — Das Jodanilin krystallisirt in nadelförmigen Krystallen, riecht angenehm weinartig, schmeckt brennend, ist vollständig bei 60° geschmolzen und erstarrt bei 51°, ist unzersetzt flüchtig und lässt sich mit Wasserdämpfen überdestilliren; in Wasser ist es wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich. Beim Liegen an der Luft zersetzt sich das Jodanilin und färbt sich braun. — In saurer Lösung färbt das Jodanilin Fichtenholz gelb, mit Chlorkalk und Chromsäure giebt es aber nicht die Anilinreaction. Seine Salze sind meist weniger löslich als die Anilinsalze. — Salzsaures Jodanilin, C_6H_6JN,HCl, krystallisirt aus heissem Wasser in Blättern, löst sich wenig in kaltem Wasser, wird durch concentrirte Salzsäure fast vollständig aus der Lösung gefällt, ist auflöslich in Alkohol, nicht löslich in Aether. Platinchlorid fällt die Lösung orangegelb und krystallinisch: $C_6H_6JN,HCl,PtCl_2$. Oxalsaures Jodanilin, $2C_6H_6JN,C_2H_2O_4$, in Wasser und Alkohol schwierig lösliche lange abgeplattete Nadeln.

Das Jodanilin giebt mit Chlor, Brom, Salpetersäure u. s. w. dieselben Producte wie das Anilin, während das Jod als solches, oder als Chlor- oder Bromjod abgeschieden wird. Aus dem Jodanilin lässt sich mit Kaliumamalgam oder Zink und Salzsäure Anilin wiedergewinnen.

αNitranilin, $\left.\begin{matrix}C_6H_4(NO_2)\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ (Hofmann und Muspratt, Ann. 57, 215. Arppe, Ann. 93, 357). — Eine mit Ammoniak gesättigte alkoholische Lösung des Binitrobenzols wird so lange mit Schwefelwasserstoff behandelt, als sich noch Schwefel ausscheidet; dann mit Salzsäure versetzt, verdunstet, von noch ausgeschiedenem Schwefel filtrirt und mit Kali gefällt; der mit kaltem Wasser gewaschene harzige Niederschlag wird in kochendem Wasser gelöst, aus dem das αNitranilin in langen gelben Nadeln krystallisirt. — Beim Erhitzen des Binitrobenzols mit Essigsäure und Eisenfeile wird das Nitranilin ebenfalls leicht erhalten.

Das αNitranilin krystallisirt aus heissem Wasser in elastischen langen gelben Nadeln, schmeckt brennend süss, löst sich in 600 Th. Wasser von 18°,5, leichter in Alkohol und Aether, schmilzt bei 108° und bildet bei derselben Temperatur und auch schon bei 100° ein aus gelben, glänzenden Blättchen bestehendes Sublimat und destillirt über 285° fast ohne Zersetzung. Es ist schwerer als Wasser, reagirt nicht auf Pflanzenfarben und besitzt nur schwach basische Eigenschaften. — Salzsaures αNitranilin, $C_6H_6(NO_2)N,HCl$; mit Salzsäure bildet das Nitranilin eine farblose Lösung, welche beim Abdampfen perlmutterglänzende, rhombische

Tafeln absetzt, die sich leicht in Salzsäure und Alkohol lösen, aber von Wasser unter Abscheidung der Base zersetzt werden. In der alkoholischen Lösung bringt Platinchlorid einen gelben krystallinischen Niederschlag — $C_6H_6(NO_2)N,HCl,PtCl_2$ — hervor, der leicht in Wasser und Alkohol, wenig in Aether löslich ist. — Salpetersaures αNitranilin ist ein in Salpetersäure schwer, in Wasser leicht lösliches Krystallpulver. — Saures oxalsaures αNitranilin — $C_6H_6(NO_2)N,C_2H_2O_4$ — setzt sich in gelblichen Krystallen ab, wenn alkoholische Lösungen von Oxalsäure und Nitranilin vermischt werden.

Das αNitranilin wird beim Uebergiessen mit Brom unter Wärmeentwickelung in eine braune harzige Substanz verwandelt, welche aus Alkohol in gelblichen, neutralen Krystallen anschiesst und wahrscheinlich $C_6H_4Br_2(NO_2)N$ ist.

Die mit Schwefelwasserstoff behandelte ammoniakalische Lösung des αNitranilins scheidet beim Stehen unterschwefligsaures Ammonium ab und beim Verdunsten einen gelben Körper, der zur Befreiung von Schwefel mit Schwefelkohlenstoff, zur Entfernung einer harzigen Substanz mit warmem Alkohol und zuletzt mit Wasser abgewaschen wird. — Es bleibt ein gelbes, glanzloses, amorphes Pulver, von Arppe (Ann. 96, 113) Nithialin ($C_{12}H_{16}N_4S_4O$?) genannt, das bei 150° nicht, bei 200° rasch zerstört wird, sich in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform und verdünnten Säuren nicht oder kaum auflöst, mit überschüssiger concentrirter Schwefelsäure eine gelbliche Lösung bildet, in welcher schon von wenig Wasser ein gelber voluminöser Niederschlag hervorgebracht wird; concentrirtes Kali löst es beim Kochen unter Zersetzung, Salzsäure bringt in der Lösung einen gelben, im Ueberschuss der Säure löslichen Niederschlag hervor.

Bei der Destillation des Binitrobenzols mit weingeistigem Schwefelammonium bleibt Schwefel und eine braune harzige Substanz zurück, die sich aus kochendem Alkohol und Aether in gelben Flocken abscheidet. Diese Verbindung scheint $C_6H_8N_2 = \left.\begin{matrix} C_6''H_4 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$ zusammengesetzt zu sein und ist Semibenzidam genannt; sie schmilzt unter kochendem Wasser, färbt sich in feuchtem Zustande an der Luft grünlich und giebt mit Schwefelsäure und Salzsäure leicht zersetzbare, in Wasser, Weingeist und Aether fast unlösliche Salze (Zinin, Journ. f. prakt. Chem. 33, 34).

βNitranilin, $\left.\begin{matrix} C_6H_4(NO_2) \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$ (Arppe, Ann. 90, 147; 93, 360). — Pyrotartonitranil (siehe Anile) wird mit einer Sodalösung, der etwas kaustisches Natron zugefügt ist, $\frac{1}{4}$ Stunde gekocht und das sich abscheidende βNitranilin nach dem Waschen mit kaltem Wasser aus heissem Wasser umkrystallisirt. — Spröde Nadeln oder Tafeln ohne Geschmack, die bei 141° schmelzen und ungefähr bei derselben Temperatur, aber nicht bei 100°, sublimiren, bei der Destillation einen bedeutenden Rückstand lassen, sich leicht in Alkohol und Aether, in 45 Th. kochendem und 1250 Th. Wasser von 18°,5 lösen. — Salzsaures βNitranilin, $C_6H_6(NO_2)N,HCl$. Das βNitranilin löst sich in kochender Salzsäure — wenn diese nicht in grossem Ueber-

schuss vorhanden ist — mit gelber Farbe und setzt beim Erkalten farblose, tafelförmige Krystalle ab, die von Wasser unter Abscheidung der Base zersetzt werden. Eine concentrirte alkoholische Auflösung mit einer gleichen Platinchloridlösung vermischt setzt einen gelben Niederschlag ab, der mit wenig Wasser gewaschen, abgepresst und aus heissem Alkohol umkrystallisirt wird, woraus er in haarfeinen, sternförmig gruppirten Nadeln anschiesst; die Zusammensetzung ist $C_6H_6(NO_2)N, HCl, PtCl_2$. — Beim Waschen mit Aetherweingeist bleibt eine gelbe Verbindung, $C_6H_6(NO_2)N, HCl, 2PtCl_2$, zurück, die von Alkalien unter Zurücklassung eines ziegelrothen Pulvers aufgelöst wird; dieses rothe Pulver löst sich in Wasser und Weingeist mit rother Farbe. — Salpetersaures βNitranilin. Die Base ist in warmer Salpetersäure leicht löslich und das Salz krystallisirt aus der Lösung in glänzenden, von Wasser zersetzt werdenden Nadeln.

Durch Schwefelammonium wird das βNitranilin nicht verändert (kein Nithialin gebildet. Arppe, Ann. 96, 118).

Dinitranilin, $\left.\begin{matrix} C_6H_3(NO_2)_2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$ (Gottlieb, Ann. 85, 17). — In eine siedende verdünnte Sodalösung wird Citracondinitranil (oder Succindinitranil) eingetragen, wobei unter Kohlensäureentwickelung citraconsaures Natrium gebildet wird und sich gelbes, krystallinisches Dinitranilin pulverförmig abscheidet; durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Weingeist wird es gereinigt. — Beim langsamen Verdunsten der Lösung in Aetherweingeist krystallisirt es in grünlichgelben, deutlichen tafelförmigen Krystallen, die auf den schmalen Seitenflächen bläulichen Schimmer zeigen, in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser und Alkohol ziemlich löslich sind. Es schmilzt bei 185° unter beginnender Sublimation, erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen, dunkelgelben Masse und verpufft leicht bei raschem Erhitzen. — Das Dinitranilin besitzt keine basischen Eigenschaften mehr.

Bei zweistündigem Kochen des Dinitranilins mit überschüsssigem Schwefelammonium löst es sich unter dunkelrother Färbung der Flüssigkeit und setzt feine rothe Nadeln von:

Nitrophenylendiamin (Azophenylamin), $\left.\begin{matrix} C_6H_3''(NO_2) \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$,

ab. — Man verwandelt diese Base in das oxalsaure oder salzsaure Salz, das mehrmals umkrystallisirt und in heisser Lösung mit Ammoniak zersetzt wird; der Niederschlag wird endlich aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. — Lange, feine, zu Gruppen vereinigte lichtrothe Nadeln, die in der Flüssigkeit dunkelroth erscheinen und deren breitere Flächen einen goldgelben Schimmer zeigen; verdünnte Lösungen der Salze scheiden auf Zusatz von Ammoniak rothgelbe glänzende Schüppchen ab. Es löst sich ziemlich leicht in Wasser, Alkohol und Aether, schmilzt in höherer Temperatur und scheint sich grösstentheils unverändert zu verflüchtigen; bei raschem Erhitzen tritt schwache Verpuffung ein. Das Nitrophenylendiamin besitzt nur schwach basische Eigenschaften, seine Salze werden von Wasser und Alkohol unter Abscheidung der Base zerlegt. — Salzsaures Nitrophenylendiamin, $C_6H_7(NO_2)N_2, HCl + H_2O$, setzt sich bei langsamem Verdunsten einer Lösung der Base in überschüssiger verdünnter Salzsäure in zu grossen Drusen vereinigten Prismen ab; sie sind bei durchgehendem Lichte hell braungrün und einige Flächen spiegeln mit eigen-

thümlichem Blau. Das Krystallwasser entweicht im Vacuum über Schwefelsäure und bei 100°, im letzteren Falle aber auch Säure. Wird eine verdünnte Lösung mit Platinchlorid verdunstet, so scheidet sich metallisches Platin ab, werden aber concentrirte Lösungen vermischt, so erhält man die Platinverbindung, $C_6H_7(NO_2)N_2, HCl, PtCl_2$, in langen braunrothen Prismen (Hofmann). Wird die salzsaure Verbindung in eine kochende, mit Salzsäure vermischte Lösung von Magnesiumplatincyanür (§. 174) eingetragen, so löst es sich und beim Erkalten scheiden sich lange braungelbe Prismen, $2(C_6H_7[NO_2]N_2, CyH, CyPt) + 5H_2O$, ab. — Oxalsaures Nitrophenylendiamin, $C_6H_7(NO_2)N_2, C_2H_2O_4$. Feine gelbe Nadeln, oder lange braungelbe Prismen, die schwer löslich in Wasser sind.

Salpetrige Säure in die Lösung des salpetersauren Nitrophenylendiamins geleitet, bewirkt die Abscheidung weisser Krystallnadeln (Azonitrophenylendiamin), die $C_6H_4N_4O_2$ zusammengesetzt sind und sich nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Nitrophenylen-diamin.}}{C_6H_7N_3O_2} + NHO_2 = 2H_2O + \underset{\text{Neue Verbin-dung.}}{C_6H_4N_4O_2}$$

bilden. Nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser bilden sie lange, weisse, verfilzte Nadeln, die leicht in Alkohol und Aether löslich sind, bei 211° schmelzen und in etwas höherer Temperatur unter theilweiser Zersetzung sublimiren. Sie reagiren sauer, lösen sich leicht in Alkalien und kohlensauren Alkalien, ohne aber die alkalische Reaction aufzuheben oder Kohlensäure auszutreiben. — Das Kaliumsalz, $C_6H_3KN_4O_2$, krystallisirt in Prismen, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. — Das Silbersalz, $C_6H_3AgN_4O_2$, fällt als weisser amorpher Niederschlag beim Vermischen der möglichst gesättigten Ammoniaklösung der Säure mit salpetersaurem Silber. — Diese Säure ist aus dem Nitrophenylendiamin durch Ersetzung 3 At. H durch 1 At. N entstanden, welches Verhältniss die folgenden Formeln zeigen:

$$\underset{\text{Nitrophenylendiamin.}}{\left.\begin{array}{r}C_6H_3''(NO_2)\\ H_2\\ H_2\end{array}\right\}N_2,} \qquad \underset{\text{Neue Säure.}}{\left.\begin{array}{r}C_6H_3''(NO_2)\\ N'''\\ H\end{array}\right\}N_2,} \qquad \underset{\text{Silbersalz.}}{\left.\begin{array}{r}C_6H_3(NO_2)\\ N'''\\ Ag\end{array}\right\}N_2}$$

(Hofmann, Ann. 115, 249).

§. 400. Cyananilin, $C_{14}H_{14}N_4$ (Hofmann, Ann. 66, 129). — In eine Auflösung des Anilins in 5 bis 6 Th. Weingeist leitet man nur so lange Cyangas, bis die Flüssigkeit stark nach Cyan riecht; es setzen sich Krystalle des Cyananilins ab, die man einigemal mit kaltem Alkohol abwäscht, in verdünnter Schwefelsäure löst, aus der filtrirten Lösung mit Ammoniak wieder abscheidet und nach dem Trocknen aus grossen Mengen siedenden Alkohols umkrystallisirt. — Silberglänzende, geruch- und geschmacklose dünne Krystallflittern, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol, flüchtigen und fetten Oelen; sie schmelzen zwischen 210° bis 220° zu einem gelben Oele, das beim Erkalten krystallinisch erstarrt, und zersetzen sich in höherer Temperatur unter Entwickelung von Anilin und Cyanammonium; auch mit Wasserdämpfen lässt sich das Cyananilin nicht überdestilliren.

Die Lösungen des Cyananilins reagiren neutral und die sauren Lösungen färben Fichtenholz nicht gelb, noch üben Chlorkalk oder

verdünnte Chromsäurelösung eine Einwirkung aus. Länger mit Säuren in Berührung tritt Zerlegung ein, indem Anilin frei wird und das Cyan sich mit den Elementen des Wassers umsetzt. — Salzsaures Cyananilin, $Ɵ_{14}H_{14}N_4, 2HCl$. Cyananilin wird in siedender verdünnter Salzsäure gelöst und die heiss filtrirte Lösung mit dem gleichen Volum rauchender Salzsäure vermischt; die gefällten farblosen Krystalle werden mit Salzsäure und dann mit Aether gewaschen. Sie sind leicht löslich in Alkohol und Wasser, zersetzen sich beim Abdampfen dieser Lösung grösstentheils, werden durch Salzsäure aus der Lösung abgeschieden, halten sich nach dem Trocknen unverändert, werden aber im feuchten Zustande zersetzt. Anilinwasser fällt das Cyananilin aus der Lösung des Salzes. Nach dem Vermischen einer siedend gesättigten Lösung des Cyananilins in ziemlich starker Salzsäure mit Platinchlorid setzen sich beim Erkalten orangegelbe Nadeln — $Ɵ_{14}H_{14}N_4, 2HCl, 2PtCl_2$ — ab, die sich leicht in Wasser und Alkohol lösen, beim Verdunsten der Lösung zersetzt werden. — Salpetersaures Cyananilin, $Ɵ_{14}H_{14}N_4, 2NHΘ_3$. — Lange weisse Nadeln, die sich aus der Lösung der Base in heisser verdünnter Salpetersäure absetzen und ohne Zersetzung aus heissem Wasser umkrystallisiren lassen; sie sind wenig in kaltem Wasser und noch weniger in Alkohol und Aether löslich. — Schwefelsaures und oxalsaures Cyananilin sind leicht löslich.

Beim Abdampfen einer Lösung des Cyananilins in verdünnter Salzsäure (oder verdünnter Schwefelsäure) bleibt ein Gemenge von Salmiak, salzsaurem Anilin, Oxamid, Oxanilid und Oxanilamid, deren Bildung folgende Gleichungen veranschaulichen:

$$Ɵ_{14}H_{14}N_4 + 2H_2Θ - 2NH_3 = Ɵ_{14}H_{12}N_2Θ_2.$$
Oxanilid.

$$Ɵ_{14}H_{14}N_4 + 2H_2Θ - 2Ɵ_6H_7N = Ɵ_2H_4N_2Θ_2.$$
Oxamid.

$$Ɵ_{14}H_{14}N_4 + 2H_2Θ - NH_3 - Ɵ_6H_7N = Ɵ_8H_8N_2Θ_2.$$
Oxanilamid.

Das Cyananilin entwickelt beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure gleiche Volume Kohlenoxyd und Kohlensäure und bildet schwefelsaures Ammonium und Sulfanilsäure. — Es wird von Brom mit Heftigkeit angegriffen und liefert zuletzt Tribromanilin. — Wässriges und weingeistiges Kali sind auch beim Sieden ohne Einwirkung, beim Schmelzen mit Kalihydrat entweichen Anilin, Ammoniak und Wasserstoff und im Rückstand bleibt kohlensaures Kalium (Hofmann, Ann. 73, 180).

§. 401. Melanilin, $Ɵ_{13}H_{13}N_3 \left[\left.\begin{matrix} ƟN \\ (Ɵ_6H_5)_2 \\ H_3 \end{matrix}\right\} N_2 ?\right]$ (Hofmann, Ann. 67, 129). — Salzsaures Anilin wird mit Cyananilid erhitzt (Cahours und Cloez, Ann. 90, 91); oder gasförmiges Chlorcyan in trocknes Anilin geleitet und zur Vollendung der Einwirkung die immer dicker werdende Masse von Zeit zu Zeit durch Erwärmen geschmolzen; das rohe Product — salzsaures Melanilin — wird in Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure gelöst, das Filtrat mit Kali vermischt, der weisse, zähe, nach einigen Augenblicken krystallinisch werdende Niederschlag mit kaltem Wasser gewaschen und aus einer Mischung von gleichen Theilen Weingeist und Wasser umkrystallisirt (Hofmann). — Weisse, harte, zerreibliche Krystallblättchen, ohne Geruch und bitter schmeckend, wenig in kaltem Wasser, leichter in heissem Wasser, in Alkohol, Aether, den flüchtigen und fetten Oelen löslich, bei 120^0 bis 130^0 zu einem

schwach gefärbten Oele schmelzend, bei 150⁰ bis 170⁰ sich zersetzend in Anilin und eine durchsichtige, amorphe Masse. Dieser harzige Rückstand ist vielleicht $\text{Є}_{27}H_{25}N_7$ zusammengesetzt und könnte aus 3 Mol. Melanilin durch Abgabe von 2 Mol. Anilin entstehen (Hofmann, Ann. 74, 19). Gegen Fichtenholz, Chromsäure und Chlorkalk zeigt das Melanilin nicht die Reaction des Anilins; es bläut nur sehr empfindliches Lackmuspapier und bildet mit Säuren gut krystallisirende Salze. — Salzsaures Melanilin, $\text{Є}_{13}H_{13}N_3,HCl$, ist sehr leicht löslich und wird beim Verdunsten nur als Gummi, das allmälig krystallinisch wird, erhalten. Platinchlorid bringt in der Lösung einen gelben krystallinischen Niederschlag — $\text{Є}_{13}H_{13}N_3,HCl,PtCl_2$ — hervor, der sich wenig in Wasser, Alkohol und Aether löst. — Salpetersaures Melanilin, $\text{Є}_{13}H_{13}N_3,NH\Theta_3$, krystallisirt in sehr schwer löslichen Nadeln. — Saures oxalsaures Melanilin, $\text{Є}_{13}H_{13}N_3,\text{Є}_2H_2\Theta_4$. Zu Sternen vereinigte Blättchen, in Wasser und Alkohol in der Kälte schwer, in der Wärme leicht löslich. — Beim Erhitzen entwickelt es gleiche Volume Kohlenoxyd und Kohlensäure, Anilin destillirt über, dem ein heftig riechender Körper beigemengt ist, zuletzt legen sich grosse, strahlige Krystalle im Halse der Retorte an und es bleibt ein durchsichtiger harziger Rückstand. Aus den vermischten alkoholischen Lösungen von salpetersaurem Silber und Melanilin setzen sich harte, abgerundete Krystalldrusen ab, $2(\text{Є}_{13}H_{13}N_3),NAg\Theta_3$.

Beim vorsichtigen Zusatz von Chlorwasser zu einer salzsauren Lösung des Melanilins, bis der sich ausscheidende harzige Körper beim Umschütteln nicht mehr gelöst wird, entsteht salzsaures Dichlormelanilin, aus dessen Lösung Ammoniak Dichlormelanilin, $\text{Є}_{13}H_{11}Cl_2N_3$, in weissen Flocken fällt, die aus Alkohol in harten Krystallblättchen anschiessen. — Chlorwasser im Ueberschuss zum salzsauren Melanilin gefügt, fällt eine harzige, neutrale Verbindung, sehr wahrscheinlich das dem Trichloranilin entsprechende Trichlormelanilin.

Brom zeigt dieselben Erscheinungen wie Chlor. Das Dibrommelanilin, $\text{Є}_{13}H_{11}Br_2N_3$, besteht aus weissen Schuppen, die kaum in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich sind, bei der Destillation reines Bromanilin und einen harzigen Rückstand liefern.

Alkoholische Jodlösung fällt aus der Lösung des salzsauren Melanilins nur schwarze harzige Massen. Das Dijodmelanilin, $\text{Є}_{13}H_{11}J_2N_3$, bildet sich jedoch beim Einleiten von Chlorcyan in eine ätherische Lösung des Jodanilins. Es wird mit Kali aus der Lösung des (schwer löslichen) salzsauren Salzes gefällt, aus Alkohol umkrystallisirt und gleicht sehr den correspondirenden Chlor- und Bromverbindungen.

Concentrirte Salpetersäure zerlegt das Melanilin mit Heftigkeit; mässigt man aber die Einwirkung, so erhält man eine in orangegelben, in's Violette schillernden Krystallen anschiessende Base, oder gelbe Prismen einer Säure, welche mit Alkalien scharlachrothe Salze bildet. Das dem Dichlormelanin entsprechende Dinitromelanin, $\text{Є}_{13}H_{11}(N\Theta_2)_2N_3$, entsteht beim Einleiten von Chlorcyan in eine ätherische Nitranilinlösung. — Der nach dem Verdunsten des Aethers bleibende krystallinische Rückstand löst sich in vielem heissem Wasser und setzt Krystalle eines indifferenten Körpers ab, während Ammoniak aus dem farblosen Filtrat schwefelgelbes, nach einigen Augenblicken krystallisirendes Dinitromelanilin fällt. — Es ist eine schuppig krystallinische Masse, von hellerer Farbe als das Nitranilin, löst sich schwierig in Alkohol, noch weniger in Aether und nicht in siedendem Wasser; aus der alkoholischen Lösung wird es

durch Wasser in goldglänzenden mikroskopischen flachen Nadeln gefällt. Beim Erhitzen entwickelt das Dinitromelanilin einen gelben Dampf von Nitranilin und lässt einen braunen harzigen Rückstand. — Die Salze sind farblos. — Salzsaures Dinitromelanilin, $\text{Ȼ}_{13}H_{11}(N\text{Ɵ}_2)_2N_3,HCl$, krystallisirt in glänzenden Nadeln oder Blättern, die in Wasser ziemlich schwer löslich sind und mit Platinchlorid einen gelben, krystallinischen, in Alkohol und Wasser wenig, in Aether nicht löslichen Niederschlag — $\text{Ȼ}_{13}H_{11}(N\text{Ɵ}_2)_2N_3,HCl,PtCl_2$ — geben.

Eine kalt gesättigte alkoholische Melanilinlösung absorbirt beträchtliche Mengen Cyangas und nach einiger Zeit setzen sich gelbliche, seideglänzende Krystalle von Cyanomelanilin, $\text{Ȼ}_{15}H_{13}N_5$, ab, die mit kaltem Alkohol gewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisirt werden. — Es krystallisirt in blassgelben Nadeln, die sich nicht in Wasser, leicht in siedendem Alkohol lösen, beim Erhitzen Anilin und Ammonium entwickeln und eine harzige Masse hinterlassen. Es löst sich in Säuren mit grosser Leichtigkeit und nach einigen Augenblicken fällt Ammoniak noch unverändertes Cyanomelanilin, nach einigen Minuten erstarrt aber die salzsaure Lösung durch Abscheidung eines gelben, schwach krystallinischen Pulvers (Oxamelanil) und in der Lösung ist Salmiak. Die siedende alkoholische Lösung des Cyanmelanilins färbt sich auf Zusatz überschüssiger Salzsäure gelb und scheidet beim Erkalten weisse Nadeln ab.

§. 402. Toluidin, $\left.\begin{matrix}\text{Ȼ}_7H_7\\H\\H\end{matrix}\right\}N$. — Es wurde 1845 von Hofmann und Muspratt (Ann. 54, 1) aus Nitrotoluol mit Schwefelammonium dargestellt. Auch das mit Salpetersäure verharzte Terpentinöl liefert bei der Destillation Toluidin (Chautard, Ann. 88, 340). — Durch die mit Ammoniak gesättigte alkoholische Lösung des Nitrotoluols leitet man in der Siedhitze Schwefelwasserstoff, sättigt mit Salzsäure, concentrirt die vom Schwefel abfiltrirte Flüssigkeit durch Verdunstung und destillirt dann mit Kali; das Destillat wird mit Oxalsäure übersättigt, im Wasserbade zur Trockne gebracht, und aus dem zurückbleibenden Gemenge von oxalsaurem Ammonium und oxalsaurem Toluidin letzteres mit heissem absolutem Alkohol ausgezogen; es krystallisirt beim Erkalten der alkoholischen Lösung fast vollständig heraus und wird in heisser wässriger Lösung mit Kalilauge versetzt, welche das Toluidin als farbloses, beim Erkalten erstarrendes Oel abscheidet, das endlich zur vollständigen Reinigung noch rectificirt werden muss. Nach Wilson (Ann. 77, 217) ist dem Schwefelammonium eine Auflösung von Kaliumsulfhydrat vorzuziehen. — Das Toluidin krystallisirt aus einer heiss gesättigten Lösung in wässrigem Alkohol in grossen breiten Blättern, löst sich leicht in Alkohol, Aether, den flüchtigen und fetten Oelen, in geringer Menge auch in Wasser, riecht weinartig, schmeckt brennend, ist schwerer als Wasser, schmilzt bei 40° und siedet bei 198°. Geröthetes Lackmuspapier wird schwach gebläut, Fichtenholz von der sauren Lösung intensiv gelb gefärbt; mit Chlorkalk giebt eine wässrige Toluidinlösung nur eine schwach röthliche Färbung und mit Chromsäure einen röthlichbraunen Niederschlag. Die Salze besitzen grosse Krystallisationsfähigkeit und färben sich an der Luft schnell rosenroth. — Salzsaures Toluidin, $\text{Ȼ}_7H_9N,HCl$, krystallisirt in weissen Schuppen, die leicht in Wasser und Alkohol, schwierig

in Aether löslich sind und bei vorsichtigem Erhitzen sublimiren. Beim Vermischen mit Platinchlorid scheiden sich orangegelbe Krystallflittern — $Є_7H_9N,HCl,PtCl_2$ — ab. — Saures oxalsaures Toluidin, $2(Є_7H_9N,Є_2H_2Θ_4) + H_2Θ$. Feine, seideglänzende Nadeln, in Wasser und Alkohol in der Kälte schwer, in der Wärme leichter, in Aether kaum löslich.

Die Dämpfe des Toluidins über schmelzendes Kalium geleitet bilden unter Feuererscheinung Cyankalium. Concentrirte Salpetersäure zerlegt das Toluidin unter heftiger Entwickelung rother Dämpfe und Wasser fällt aus der Lösung gelbe Flocken eines in Alkalien löslichen und mit der Pikrinsäure viele Analogie zeigenden Körpers. — Auch Brom wirkt sehr energisch ein und das neu gebildete Product liefert beim Erhitzen Nadeln, die in Alkohol und Aether löslich, in Wasser nicht löslich sind, keine basischen Eigenschaften besitzen und wahrscheinlich ein dem Tribromanilin entsprechendes Tribromtoluidin sind.

Nitrotoluidin, $\left.\begin{matrix}Є_7H_6(NΘ_2)\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ (Cahours, Centralbl. 1850, 344), aus Binitrotoluol mit weingeistigem Schwefelammonium gewonnen, ist eine in gelben Nadeln krystallisirende Base.

Cyantoluidin stellte Hofmann (Ann. 66, 144) wie das Cyananilin aus dem Toluidin dar; es gleicht dem Cyananilin, ist aber noch weniger löslich in Alkohol und Aether als dieses.

Metoluidin, $Є_{15}H_{17}N_3$ (Wilson, Ann. 77, 218). — Ueber das in einer gekrümmten Röhre dünn ausgebreitete Toluidin wird Chlorcyan geleitet, das harzige Product in Wasser und wenig Salzsäure gelöst, das Filtrat mit Kali gefällt und zur Entfernung noch unveränderten Toluidins einige Zeit damit gekocht und der Niederschlag nach dem Auswaschen aus Weingeist umkrystallisirt. — Krystallinische Blättchen, wenig in kaltem, mehr in heissem Wasser löslich. — Die salzsaure Lösung giebt mit Platinchlorid einen dunkelgelben Niederschlag, $Є_{15}H_{17}N_3,HCl,PtCl_2$.

Xylidin, $\left.\begin{matrix}Є_8H_9\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ (Cahours, Ann. 76, 286. Church, Journ. f. prakt. Chem. 67, 44). — Es wird aus Nitroxylol mittelst reducirender Substanzen dargestellt. — Das Xylidin ist ein fast farbloses Oel, das an der Luft schnell röthlichviolett wird und verharzt, bei 213° bis 214° siedet, rothes Lackmuspapier bläut und mit Schwefelsäure und Oxalsäure sauer reagirende Salze bildet. — Das schwefelsaure Xylidin, $2Є_8H_{11}N,SH_2Θ_4$, ist schwer löslich in kaltem Wasser und krystallisirt aus heissem in langen farblosen Nadeln.

Cumidin, $\left.\begin{matrix}Є_9H_{11}\\H\\H\end{matrix}\right\}N$. — Diese Base wurde 1847 von Cahours aus dem Nitrocumol dargestellt, jedoch erst von Nicholson (Ann. 65, 58) genauer untersucht. — Man verfährt zur Darstellung aus Nitrocumol wie beim Anilin und Toluidin beschrieben ist. — Das Cumidin ist ein blassgelbes, stark lichtbrechendes, an der Luft roth werdendes Oel, von eigenthümlichem Geruch und brennendem Geschmack; in einer Mischung

von Eis und Schnee erstarrt es zu quadratischen Tafeln, es siedet bei 225°, besitzt das spec. Gew. 0,9529, löst sich leicht in Weingeist, Aether und den fetten Oelen, wenig in Wasser. Es färbt in saurer Lösung Fichtenholz gelb, zeigt aber nicht die Anilinreaction mit Chlorkalk; geröthetes Lackmuspapier bläut es nicht; mit den Säuren bildet es sauer reagirende Salze, die leicht krystallisiren, frisch dargestellt farblos sind, sich aber im feuchten Zustande an der Luft röthen, leicht in Wasser und noch leichter in Alkohol löslich sind. — Salzsaures Cumidin, $C_9H_{13}N, HCl$. Grosse wohlausgebildete Prismen, die in hoher Temperatur schmelzen und sublimiren. Die warme wässrige Lösung setzt nach Zusatz von überschüssigem Platinchlorid beim Erkalten lange gelbe Nadeln, $C_9H_{13}N, HCl, PtCl_2$, ab, welche von kochendem Wasser zerlegt werden, sich in wenigen Tropfen Alkohol lösen, nach einiger Zeit wieder ölförmig abscheiden und beim Verdampfen des Alkohols zu einer orangegelben Krystallmasse erstarren. — Salpetersaures Cumidin, $C_9H_{13}N, NHO_3$. Lange, farblose, in Wasser und Alkohol lösliche Krystallnadeln.

Concentrirte Salpetersäure löst das Cumidin mit Purpurfarbe und Wasser fällt eine flockige Materie, die die Eigenschaften einer Säure besitzt. Brom verwandelt es unter heftiger Reaction in eine feste Masse, die in Aether und Alkohol löslich ist und aus letzterem in langen Nadeln krystallisirt, wahrscheinlich Tribromcumidin. — Mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium bilden sich zwei Verbindungen, die vollkommen dem Chloranil und dem Trichlorphenylalkohol gleichen. — In Chlorkohlenoxyd erstarrt es zu einer Krystallmasse, die wohl Carbocumidid ist. Die Lösung in Schwefelkohlenstoff entwickelt Schwefelwasserstoff und Wasser fällt nach langer Zeit ein krystallinisch erstarrendes Oel, das aus Alkohol in langen Nadeln krystallisirt und Sulfocarbocumidid zu sein scheint.

Nitrocumidin, $\left.\begin{matrix} C_9H_{10}(NO_2) \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$ (Cahours, Compt. rend. 24, 557; 26, 315). — Die aus Binitrocumol mit Schwefelammonium dargestellte Base krystallisirt in gelben Schuppen, die unter 100° schmelzen und beim Erkalten zu einer strahligen Masse erstarren, in höherer Temperatur theilweise unverändert sich verflüchtigen, sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist und Aether lösen. Das Nitrocumidin reagirt schwach alkalisch und bildet farblose, gut krystallisirende Salze. — Salzsaures Nitrocumidin, $C_9H_{12}(NO_2)N, HCl + H_2O$; weisse seideglänzende Nadeln. — Brom verwandelt das Nitrocumidin in ein krystallinisches Product, das keine basischen Eigenschaften mehr besitzt.

Cyancumidin, $C_{20}H_{26}N_4$ (Hofmann, Ann. 66, 144). — Es setzt sich aus der mit Cyangas gesättigten weingeistigen Lösung des Cumidins in langen Nadeln ab, die sich leichter in Weingeist lösen als Cyananilin und mit Salzsäure ein kaum in Wasser lösliches Salz bilden.

Cymidin, $\left.\begin{matrix} C_{10}H_{13} \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$ (Barlow, 1856, Ann. 98, 245). — Nitrocymol wird mit Eisenfeile und Essigsäure zu einem Brei angerührt, destillirt, das Destillat mit Salzsäure behandelt, in welcher sich Cymidin löst, während eine an-

dere Modification des Cymols ungelöst bleibt, die salzsaure Lösung mit Natron vermischt, das abgeschiedene Cymidin durch Schütteln mit Aether entzogen, der Aether verdunstet und die braune Base im Wasserstoffstrome destillirt. — Das Cymidin ist ein gelbes, geruchloses Oel, etwas löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, leichter als Wasser und siedet bei etwa 250°. Die saure Cymidinlösung färbt Fichtenholz gelb, giebt aber mit Chlorkalk keine Reaction. — Salzsaures Cymidin, $C_{10}H_{15}N,HCl$. Die Verbindung scheidet sich beim Vermischen des Cymidins mit concentrirter Salzsäure ölig ab und erstarrt beim Schütteln oder Abdampfen. Platinchlorid erzeugt in der wässrigen Lösung einen gelben Niederschlag, $C_{10}H_{15}N,HCl,PtCl_2$, der wenig in Wasser, mehr in Alkohol und noch leichter in Aether löslich ist.

Salpetersäure wirkt heftig auf Cymidin ein und Wasser fällt eine halbfeste Substanz aus der Lösung. Brom wirkt schwach ein. Chlorcyan zeigt auch nur geringe Einwirkung und die mit heissem Wasser bereitete Lösung giebt auf Zusatz von Natronlauge einen Niederschlag, der wahrscheinlich dem Melanilin entspricht.

Imidbasen, $\left.\begin{matrix}C_nH_{2n-7}\\C_nH_{2n+1}\\H\end{matrix}\right\}N$.

§. 403.

	Formel und Gewicht eines Molecüls.	Schmelzpunkt.	Siedepunkt.	Spec. Gewicht.	Spec. Gew. d. Dampfes (ber.).	Spec. Volumen (ber.).
Methylanilin . . .	$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\\H\end{matrix}\right\}N$ 107		192°		3,70	128,8
Aethylanilin . . .	$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}N$ 121		204°	0,954 bei +18°	4,22	150,8
Amylanilin	$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_5H_{11}\\H\end{matrix}\right\}N$ 163		258°		5,64	205,8
Cetylanilin	$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_{16}H_{33}\\H\end{matrix}\right\}N$ 317	42° (Erstarrungsp. 28°)				
Aethylchloranilin	$\left.\begin{matrix}C_6H_4Cl\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}N$ 155,5	Bei Winterkälte flüssig			5,38	168,1
Aethylnitranilin	$\left.\begin{matrix}C_6H_4(NO_2)\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}N$ 166					
Aethyltoluidin .	$\left.\begin{matrix}C_7H_7\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}N$ 135		217°	0,9391 bei 15°,5	4,67	172,8

Vergl. §. 83.

Methylanilin, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\\H\end{matrix}\right\}N$ (Hofmann, Ann. 74, 150). — Brommethyl und Anilin erstarren rasch zu einer krystallinischen Masse; Jodmethyl wirkt mit solcher Heftigkeit auf Anilin ein, dass die Flüssigkeit in's Sieden geräth. — Das Methylanilin ist ein durchsichtiges, eigenthümlich riechendes Oel, das bei 192⁰ siedet und mit Chlorkalk purpurviolette Wolken bildet. Die Salze scheiden sich auf Zusatz von Säuren krystallinisch ab; das oxalsaure Salz zersetzt sich rasch unter Rückbildung von Anilin. — Aus der salzsauren Verbindung schlägt Platinchlorid ein durchsichtiges Oel nieder, das sich schnell in blassgelbe Krystallschuppen — $C_7H_9N, HCl, PtCl_2$ — verwandelt, die sich sehr bald schwärzen und in Wasser ausserordentlich löslich sind. — Wird Chlorcyan in die ätherische Lösung geleitet, so entsteht Methylcyananilid (Cahours und Cloez).

Aethylanilin, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}N$ (Hofmann, Ann. 74, 128). — Trocknes Bromäthyl und Anilin (ersteres im Ueberschuss) wirken in der Kälte erst in einigen Stunden auf einander ein, beim gelinden Erwärmen erfolgt sogleich Reaction und das freiwillige Sieden erhält sich einige Zeit; es setzen sich vierseitige Tafeln von bromwasserstoffsaurem Aethylanilin ab. — Farbloses, stark lichtbrechendes Oel, das sich rasch an der Luft oder im Lichte bräunt, dem Anilin sehr ähnlich riecht, bei 18⁰ das spec. Gew. 0,954 besitzt, bei 204⁰ siedet, in saurer Lösung Fichtenholz gelb färbt, aber mit Chlorkalk keine violetten Wolken bildet. Die Salze sind in Wasser sehr leicht, in Alkohol etwas weniger löslich. — Bromwasserstoffsaures Aethylanilin, $C_8H_{11}N, BrH$, krystallisirt bei freiwilligem Verdunsten der alkoholischen Lösung in grossen, prachtvollen Tafeln, sublimirt bei gelindem Erwärmen, zerlegt sich jedoch bei raschem Erhitzen in Anilin und Bromäthyl. — Die Platinverbindung, $C_8H_{11}N, HCl, PtCl_2$, fällt beim Vermischen concentrirter Lösungen von Platinchlorid und salzsaurem Aethylanilin als orangegelbes Oel, das allmälig krystallinisch erstarrt; aus verdünnten Lösungen krystallisirt es nach einigen Stunden in zolllangen Nadeln, die leicht in Wasser und Alkohol, weniger in Aether löslich sind.

Brom erzeugt aus dem Aethylanilin zwei krystallinische Producte, von welchen das eine noch basisch ist. Cyangas fällt aus der alkoholischen Lösung des Aethylanilins nach einiger Zeit kurze gelbe Prismen, offenbar Cyanäthylanilin; es wird aus der Lösung in verdünnter Schwefelsäure von Ammoniak mehlartig gefällt, von concentrirter Salzsäure aus dieser Lösung als salzsaures Salz in schönen Krystallen abgeschieden und bildet mit Platinchlorid eine sehr lösliche Verbindung. Mit Chlorcyan erstarrt das Aethylanilin unter Wärmeentwickelung zu einer harzigen Masse und das aus der salzsauren Verbindung — neben welcher sich noch ein indifferentes Oel bildet — abgeschiedene Alkaloid (Meläthylanilin) ist ein flüchtiges Oel. — Carbonylchlorür bildet ein salzsaures Salz und ein indifferentes Oel. Aus der Lösung in Schwefelkohlenstoff entwickelt sich langsam Schwefelwasserstoff, aber nichts Krystallinisches wird abgeschieden.

Das Aethylanilin giebt beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure Nitrophenylalkohol, Aethylamin und Ammoniak (Matthiessen,

Ann. 111, 87). Salpetrige Säure erzeugt Phenylalkohol, Aethylnitrit und Ammoniak (Riche, Ann. 111, 91).

Aethylchloranilin, $\left.\begin{array}{r} Є_6H_4Cl \\ Є_2H_5 \\ H \end{array}\right\} N$ (Hofmann, Ann. 74, 143). — Die Lösung des Chloranilins in Bromäthyl wird mehrere Tage auf 100⁰ erhitzt. — Das Aethylchloranilin ist ein nach Anisöl riechendes Oel, das selbst in Winterkälte flüssig bleibt und mit Säuren Salze bildet, die weit löslicher als die Chloranilinsalze sind. — Das schwefelsaure und oxalsaure Salz krystallisiren; die Platinverbindung ist ein gelbes Oel.

Aethylbromanilin gleicht der vorhergehenden Verbindung vollkommen.

Aethylnitranilin, $\left.\begin{array}{r} Є_6H_4(NΘ_2) \\ Є_2H_5 \\ H \end{array}\right\} N$ (Hofmann, Ann. 74, 146). — Bromäthyl wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch, bei 100⁰ noch weit schneller auf αNitranilin ein. — Aus heissem Wasser, in welchem das Aethylnitranilin ziemlich löslich ist, setzt es sich in sternförmig gruppirten Krystallen ab, aus der Lösung eines Salzes wird es durch Alkalien als gelbbraunes Oel gefällt, das nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt, in Alkohol und Aether ist es leicht löslich. Die Salze sind farblos, sehr leicht löslich und schmecken süss. — Die Platinverbindung, $Є_8H_{10}(NΘ_2)N, HCl, PtCl_2$, bildet blassgelbe Schuppen.

Amylanilin, $\left.\begin{array}{r} Є_6H_5 \\ Є_5H_{11} \\ H \end{array}\right\} N$ (Hofmann, Ann. 74, 153). — Anilin wird mit einem grossen Ueberschuss von Bromamyl mehrere Tage auf 100⁰ erhitzt. — Farbloses Oel, in der Kälte nach Rosen, beim Erwärmen nach Fuselöl riechend und bei 258⁰ siedend. — Die Salze mit Salzsäure, Bromwasserstoffsäure und Oxalsäure sind fettglänzend, ziemlich unlöslich und bilden beim Erhitzen mit Wasser eine Oelschicht, die beim Erkalten wieder erstarrt; das Platinsalz scheidet sich salbenartig ab und krystallisirt nur langsam, nachdem in der Regel schon ein Theil zersetzt ist. — Beim Kochen des Amylanilin mit verdünnter Salpetersäure und Zusatz von Wasser sobald die Reaction beginnt entstehen Nitrophenylalkohol, Amylamin und Ammoniak. Salpetrige Säure durch die Lösung des salpetersauren Amylamins geleitet erzeugt dieselben Basen (Matthiessen, Ann. 111, 86).

Cetylanilin, $\left.\begin{array}{r} Є_6H_5 \\ Є_{16}H_{33} \\ H \end{array}\right\} N$ (Fridau, Ann. 83, 29). — Cetyljodür und Anilin lässt man in äquivalenter Menge mehrere Tage mit einander in Berührung oder erhitzt im Wasserbad, entfernt das abgeschiedene jodwasserstoffsaure Anilin mit Aether und Wasser, löst das Cetylanilin in Salzsäure, zerlegt das Salz mit Kali und reinigt die Base durch Umkrystallisiren aus Weingeist. — Silberglänzende Schuppen, die bei 42⁰ schmelzen, bei 28⁰ zu einer festen, gelblichweissen, aus Krystallrosen gefügten Masse erstarren, sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether lösen, nicht auf Pflanzenfarben reagiren und mit Säuren Salze bilden, welche sich in Alkohol lösen und aus dieser Lösung durch Wasser wieder gefällt werden. —

Salzsaures Cetylanilin krystallisirt in weissen Nadeln, deren mit Platinchlorid gemischte weingeistige Lösung auf Zusatz von Wasser die **Platinverbindung** — $C_{22}H_{39}N, HCl, PtCl_2$ — als röthlichgelbe, krystallinische Flocken abscheidet. — **Oxalsaures Cetylanilin** bildet weisse, verfilzte Nadeln.

Aethyltoluidin, $\left.\begin{matrix} C_7H_7 \\ C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N$ (Morley und Abel, Ann. 93, 311). — Toluidin wird mit überschüssigem Jodäthyl einige Tage auf 100° erhitzt. — Farbloses, eigenthümlich riechendes Oel, das sich beim Aufbewahren bräunt, bei 217° siedet und bei 15°,5 das spec. Gew. 0,9391 besitzt. — Das **Jodür** ist ein zwiebelartig riechendes, schweres Oel. — Die **Platinverbindung** — $C_9H_{13}N, HCl, PtCl_2$ — scheidet sich bei vorsichtigem Zusatz von Platinchlorid zur salzsauren Lösung als Niederschlag ab, der sich im überschüssigen Platinchlorid löst und beim Abdampfen nicht wieder erscheint, auch in Alkohol löst, aber nach kurzer Zeit sich wieder absetzt; bei 100° wird es zersetzt.

Nitrilbasen, $\left.\begin{matrix} C_nH_{2n-7} \\ C_nH_{2n+1} \\ C_nH_{2n+1} \end{matrix}\right\} N.$

§. 404.

	Formel und Gewicht eines Moleculs		Schmelzpunkt	Siedepunkt	Spec. Gewicht	Spec. Gew. d. Dampfes (ber.).	Spec. Volumen (ber.).
Methyl-Aethylanilin	$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} N$	135				4,67	172,8
Biäthylanilin	$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} N$	149		213°,5	0,939 bei 18°	5,16	194,8
Methyl-Amylanilin	$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \\ C_5H_{11} \end{matrix}\right\} N$	177				6,13	238,8
Aethyl-Amylanilin	$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_5 \\ C_5H_{11} \end{matrix}\right\} N$	191		262°		6,61	260,8
Biamylanilin	$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_5H_{11} \\ C_5H_{11} \end{matrix}\right\} N$	233		275° bis 280°		8,06	326,5
Bicetylanilin	$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_{16}H_{33} \\ C_{16}H_{33} \end{matrix}\right\} N$	541	unter 42°				
Biäthylchloranilin	$\left.\begin{matrix} C_6H_4Cl \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} N$	183,5				6,35	212,1
Biäthyltoluidin	$\left.\begin{matrix} C_7H_7 \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} N$	163		229°	0,9242 bei 15°,5	5,64	205,8

Vergl. §. 84.

Methyl-Aethylanilin, $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} N$ (Hofmann, Ann. 74, 152). — Aethylanilin wird zwei Tage mit Jodmethyl auf 100° erhitzt. — Oel, das dem Methylanilin sehr ähnlich riecht, mit Chlorkalk keine violette Färbung mehr liefert und ausserordentlich leicht lösliche Salze bildet; selbst das Platinsalz scheidet sich als Oel ab.

Biäthylanilin, $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} N$ (Hofmann, Ann. 74, 135). — Ueberschüssiges Bromäthyl lässt man vier bis fünf Tage bei gewöhnlicher Temperatur oder kürzere Zeit bei höherer Temperatur auf Aethylanilin einwirken. — Farbloses Oel, das sich auch an der Luft nicht färbt, bei 213°,5 siedet und bei 18° das spec. Gew. 0,939 besitzt; es färbt in saurer Lösung Fichtenholz gelb und giebt mit Chlorkalk keine violette Färbung. — Bromwasserstoffsaures Biäthylanilin, $C_{10}H_{15}N,HBr$, ist leicht löslich, sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen und zerlegt sich bei raschem Erhitzen in Bromäthyl und Aethylanilin. — Die Platinverbindung, $C_{10}H_{15}N,HCl,PtCl_2$, fällt beim Vermischen concentrirter Lösungen als Oel, das nach einiger Zeit zur harten Krystallmasse erstarrt, und setzt sich aus verdünnteren Lösungen in gelben, kreuzförmig vereinten Krystallen ab.

Beim Erhitzen des Diäthylanilins mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure und darauf folgender Destillation mit Kali entwickeln sich Diäthylamin, Aethylamin und Ammoniak (Matthiessen, Ann. 111, 88). — Beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure auf 54° bilden sich Nitrophenylalkohol, Biäthylamin, Aethylamin und Ammoniak nach den Gleichungen:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} N + H_2\Theta + NH\Theta_3 = \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N + C_6H_6\Theta + NH\Theta_3,$$

$$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N + H_2\Theta + NH\Theta_3 = \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N + C_2H_6\Theta + NH\Theta_3,$$

$$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N + H_2\Theta + NH\Theta_3 = \left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N + C_2H_6\Theta + NH\Theta_3.$$

Die Salpetersäure verwandelt den Phenylalkohol in Nitrophenylalkohol und den Weingeist in Aethylnitrit (Matthiessen l. c.).

Nach Wurtz (Jahresber. 1859, 383) erfolgt die Umsetzung mit Amylanilin z. B. nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_5H_{11} \\ H \end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix} N\Theta_2 \\ H \end{matrix}\right\} \Theta = \left.\begin{matrix} C_5H_{11} \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ N\Theta_2 \end{matrix}\right\} \Theta,$$

$$\left.\begin{matrix} C_5H_{11} \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix} N\Theta_2 \\ H \end{matrix}\right\} \Theta = \left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix} C_5H_{11} \\ N\Theta_2 \end{matrix}\right\} \Theta;$$

wobei durch secundäre Reaction der salpetersaure Amyläther zu Amylnitrit reducirt werde.

Biäthylchloranilin, $\left.\begin{matrix}C_6H_4Cl\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}N$ (Hofmann, Ann. 74, 144). — Aethylchloranilin wird zwei Tage mit Bromäthyl auf 100° erhitzt. — Die ölige Base riecht dem Aethylanilin ähnlich und giebt mit Platinchlorid eine orangegelbe, krystallinische Verbindung, $C_{10}H_{14}ClN, HCl, PtCl_2$.

Methyl-Amylanilin, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}N$ (Hofmann, Ann. 97, 15). — Es bildet sich bei der Destillation des Methyl-Aethyl-Amylanilinoxydhydrats. — Angenehm riechendes Oel, fast unlöslich in Wasser und mit Platin eine krystallisirende Verbindung — $C_{12}H_{19}N, HCl, PtCl_2$ — bildend.

Aethyl-Amylanilin, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_2H_5\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}N$ (Hofmann, Ann. 74, 156). — Bromäthyl oder Jodäthyl und Amylanilin oder Bromamyl und Aethylanilin werden einige Tage auf 100° erhitzt. — Farbloses, bei 262° siedendes Oel, welches mit Salzsäure und Bromwasserstoffsäure schön krystallisirende Salze bildet und dessen Lösung in Salzsäure mit Platinchlorid einen gelben öligen Niederschlag — $C_{13}H_{21}N, HCl, PtCl_2$ — giebt, der rasch krystallisirt und bei 100° schmilzt. Das bromwasserstoffsaure Salz zerlegt sich bei der Destillation in Bromamyl und Aethylanilin.

Biamylanilin, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_5H_{11}\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}N$ (Hofmann, Ann. 74, 155). — Amylanilin und Bromamyl werden zwei Tage auf 100° erhitzt. — Dem Amylanilin ähnlich riechendes Oel, das zwischen 275° und 280° siedet. Mit Säuren bildet es in Wasser unlösliche Salze, die zuerst als Oelschicht auf der Oberfläche schwimmen und dann zu einer fettglänzenden Krystallmasse erstarren. — Das Platinsalz — $C_{16}H_{27}N, HCl, PtCl_2$ — scheidet sich erst als gelbes Oel ab, erstarrt jedoch schnell zu einer ziegelrothen Krystallmasse:

Bicetylanilin, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_{16}H_{33}\\C_{16}H_{33}\end{matrix}\right\}N$ (Fridau, Ann. 83, 31). — Gleiche Aequivalente Cetyljodür und Cetylanilin vereinigen sich rasch bei 100° zu dem jodwasserstoffsauren Salze dieser Base; die Salzmasse wäscht man mit heissem Weingeist, zerlegt sie mit heisser alkoholischer Kalilösung, kocht die ausgeschiedene Basis mit Weingeist aus, verwandelt sie in die salzsaure Verbindung und krystallisirt letztere so oft aus heissem Weingeist, bis sie vollkommen weiss ist. — Das Bicetylanilin bildet Krystallrosen und löst sich sehr schwer in kochendem Weingeist. — Die salzsaure Verbindung ist körnig krystallinisch und ihre Lösung giebt mit Platinchlorid einen weisslichen Niederschlag, $C_{38}H_{71}N, HCl, PtCl_2$, der sich in warmem Aether und Weingeist leicht löst, von heissem Alkohol zersetzt wird, aus Aether aber umkrystallisiren lässt.

Biäthyltoluidin, $\left.\begin{matrix}C_7H_7\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}N$ (Morley und Abel, Ann. 93, 315). — Aethyltoluidin wird zwei oder drei Tage mit Jodäthyl auf 100° erhitzt. — Dem

Aethyltoluidin ähnlich riechendes farbloses Oel, das bei 229° siedet und bei 15°,5 das spec. Gew. 0,9242 besitzt. — Jodwasserstoffsaures Biäthyltoluidin, $C_{11}H_{17}N,HJ$, krystallisirt in schönen sechsseitigen Prismen, löst sich sehr leicht in Wasser und scheidet sich daraus als Oel ab, das beim Berühren mit einem Glasstab krystallinisch erstarrt; von Alkohol scheint es zersetzt zu werden. Die Platinverbindung ist eine harzige Masse.

Ammoniumbasen.

§. 405. Vergl. §. 85.

Triäthylphenylammonium (Hofmann, Ann. 79, 11). — Diäthylanilin wird mehrere Stunden mit Jodäthyl auf 100° erhitzt. — Das Oxydhydrat löst sich leicht in Wasser, schmeckt bitter und reagirt stark alkalisch; bei der Destillation liefert es Biäthylanilin und Elayl:

$$\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_3\\ C_6H_5\end{matrix}\right\}N,H\Theta = H_2\Theta + \underbrace{\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_2\\ C_6H_5\end{matrix}\right\}N}_{\text{Biäthylanilin.}} + \underbrace{C_2H_4}_{\text{Elayl.}}$$

Die Salze des Triäthylphenylammoniums sind krystallisirbar. — Die Platinverbindung, $(C_2H_5)_3(C_6H_5)NCl,PtCl_2$, ist ein blassgelber, nicht krystallinischer Niederschlag, unlöslich in Alkohol und Aether, fast unlöslich in Wasser.

Methyl-Aethyl-Amylphenylammonium (Hofmann, Ann. 79, 13). — Aethyl-Amylanilin wird mit Jodmethyl im Wasserbade erwärmt. — Das Oxydhydrat löst sich in Wasser und reagirt stark alkalisch. Bei trockner Destillation liefert es Methyl-Amylanilin und Elayl. — Die Platinverbindung, $(CH_3)(C_2H_5)(C_5H_{11})(C_6H_5)NCl,PtCl_2$, ist ein blassgelber, amorpher Niederschlag.

Triäthyltoluylammonium (Morley und Abel, Ann. 93, 317). — Triäthyltoluidin wird mehrere Tage mit Jodäthyl auf 100° erhitzt. — Die Lösung des Oxydhydrats in Wasser schmeckt sehr bitter, reagirt stark alkalisch und fällt die meisten Metallsalze. — Die Platinverbindung — $(C_2H_5)_3(C_6H_5)NCl,PtCl_2$ — ist ein krystallinischer Niederschlag, der in kaltem Wasser fast unlöslich ist, aus heissem Wasser in prächtigen Nadeln krystallisirt.

Polyammoniake, in welchen das Radical Phenyl vorkommt.

§. 406. Diamine. — Diese Verbindungen sind vom Typus $\left.\begin{matrix}H_2\\ H_2\\ H_2\end{matrix}\right\}N_2$ sich ableitende Aminbasen der zweisäurigen (Glycol-)Alkohole (§. 144), in welchen typischer Wasserstoff durch das Radical Phenyl ersetzt ist. Erst in letzterer Zeit sind einige wenige hierher gehörige Verbindungen von Hofmann untersucht worden.

Aethylendiphenyldiamin, $\left.\begin{matrix}C_2''H_4\\ (C_6H_5)_2\\ H_2\end{matrix}\right\}N_2$ (Hofmann, 1859, Journ. f. prakt. Chem. 80, 161). — Eine Mischung von 1 Vol. Bromäthylen

und 4 Vol. Anilin wird eine halbe Stunde gekocht; aus der entstandenen Krystallmasse löst Wasser eine grosse Menge bromwasserstoffsaures Anilin auf und lässt eine braune, harzige, allmälig krystallinisch werdende Substanz — Aethylendiphenyldiamin — ungelöst. Man reinigt sie durch Verwandeln in die salzsaure Verbindung, welche in concentrirter Salzsäure schwer löslich ist und aus kochendem Alkohol umkrystallisirt wird, aus welcher endlich Kali die reine Basis als Oel abscheidet, welches bald fest wird. Die Bildung erfolgt nach der Gleichung:

$$4\left(\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N\right) + C_2''H_4,Br_2 = \left.\begin{matrix}C_2''H_4\\(C_6H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2 + 2\left(\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N,HBr\right).$$

Das Aethylendiphenyldiamin ist leicht löslich in Alkohol und Aether, schmilzt bei 57°. — Die salzsaure Verbindung ist $C_{14}H_{16}N_2,2HCl$, die Platinverbindung $C_{14}H_{16}N_2,2HCl,2PtCl_2$ zusammengesetzt.

Die alkoholische Lösung der Base mit Bromäthylen auf 100° erhitzt zersetzt sich nach der Gleichung:

$$2\left[\left.\begin{matrix}C_2''H_4\\(C_6H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2\right] + C_2''H_4,Br_2 = \underset{\text{Diäthylendiphenyldiamin.}}{\left.\begin{matrix}C_2''H_4\\C_2''H_4\\(C_6H_5)_2\end{matrix}\right\}N_2} + \underset{\text{Bromwasserstoffsaures Aethylendiphenyldiamin.}}{\left.\begin{matrix}C_2''H_4\\(C_6H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2,2HBr.}$$

Bei mehrstündiger Digestion der Base mit Jodäthyl bei 100° bildet sich das Jodür des

Diäthyldiäthylendiphenyldiamin, $\left.\begin{matrix}C_2''H_2\\(C_2H_5)_2\\(C_4H_5)_2\end{matrix}\right\}N_2$, welches in Prismen krystallisirt und aus welchem durch Kali die freie Base als krystallinischer, bei 70° schmelzender Niederschlag abgeschieden wird. — Das in Nadeln krystallisirende Platinsalz hat die Formel $C_{18}H_{24}N_2,2HCl,2PtCl_2$.

Diäthylendiphenyldiamin, $\left.\begin{matrix}C_2''H_4\\C_2''H_4\\(C_6H_5)_2\end{matrix}\right\}N_2$ (Hofmann, Ann. de Chim. et de Phys. [3.] 54, 206). — Bei zweistündigem Erhitzen auf 100° einer Mischung von 1 Vol. Bromäthylen und 2 Vol. Anilin entsteht eine harte, krystallinische Masse, die nach der Destillation mit Wasser mit concentrirter Kalilauge übergossen wird; das sich bildende halbflüssige Harz wird wieder mit Wasser gewaschen und damit destillirt — wobei viel Anilin übergeht — und der nach dem Erkalten hart werdende Rückstand mit kochendem Alkohol behandelt, der ein weisses, mehlartiges Pulver zurücklässt und beim Erkalten schöne Krystalle von Diäthylendiphenyldiamin absetzt; in der weingeistigen Mutterlauge bleibt eine andere Base in Lösung. Die Krystalle werden noch ein- oder zweimal aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. — Das Diäthylendiphenyldiamin besteht aus weissen, geruch- und geschmacklosen Krystallen, löst sich nicht in Wasser, wenig in kaltem, etwas mehr in kochendem Alkohol, leichter in Aether, schmilzt bei 157° (148°?) und beginnt bei 300° unter Zersetzung zu destilliren. Es reagirt nicht auf Pflanzenfarben und liefert mit Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure gut krystallisirende Salze. — Die salzsaure Verbindung ist $C_{16}H_{18}N_2,2HCl$, die gelbe, krystallinische Platinverbindung $C_{16}H_{18}N_2,2HCl,2PtCl_2$ zusammen-

gesetzt. — Bromäthylen ist selbst bei 100⁰ bis 150⁰ ohne Einwirkung auf das Diäthylendiphenyldiamin. Mit Jodmethyl bildet sich bei zweistündigem Erhitzen auf 100⁰ eine harzige Masse, die zur Entfernung des Jodmethyls mit Wasser destillirt, zur Entfernung des jodwasserstoffsauren Diäthylendiphenyldiamins mit Wasser gewaschen und endlich mehrere Mal aus kochendem Wasser und schwachem Alkohol umkrystallisirt gelbliche Krystalle des Diäthylendiphenylmethyldiaminjodürs, $\left.\begin{array}{r}C_2''H_4\\ C_2''H_4\\ (C_6H_5)_2\end{array}\right\} N_2, CH_3J$, liefert. Die Lösung giebt beim Behandeln mit Silberoxyd eine alkalisch reagirende Flüssigkeit, die das Oxydhydrat der Base enthält und alle Eigenschaften der Ammoniumbasen besitzt; nach Zusatz von Salzsäure bringt Platinchlorid einen blassgelben, amorphen Niederschlag, $C_{16}H_{18}N_2, CH_3Cl, PtCl_2$, hervor. — Jodäthyl wirkt dem Jodmethyl ähnlich, nur langsamer, das gebildete Jodür, $C_{16}H_{18}N_2, C_2H_5J$, krystallisirt in gelblichen, bei 100⁰ schmelzenden Nadeln.

Die beiden oben erwähnten Basen, welche sich gleichzeitig mit dem Diäthylendiphenyldiamin bilden, sind mit diesem isomerisch; die in Alkohol leicht lösliche, welche durch Umlagerung seiner Atome in Diäthylendiphenyldiamin übergeführt wird, ist vielleicht C_8H_9N, die in Alkohol unlösliche $C_{24}H_{27}N_3$ zusammengesetzt.

Natanson (Ann. 98, 297) erhielt durch Erhitzen des Anilins mit Aethylenchlorür auf 200⁰ eine Acetylanilin genannte Base, nach der Gleichung:

$$C_2H_4Cl_2 + 2\,C_6H_7N = \underset{\text{Salzsaures Anilin.}}{C_6H_7N, HCl} + \underset{\text{Salzsaures Acetanilin.}}{C_8H_9N, HCl}$$

Das Acetanilin (Vinylanilin?), $\left.\begin{array}{r}C_2H_3\\ C_6H_5\\ H\end{array}\right\} N$, wird aus der erhitzten Masse durch Lösen derselben in Wasser, Vermischen mit Ammoniak, welches nur Anilin fällt, Verdampfen der gelben ammoniakalischen Lösung zur Trockne, Ausziehen des Rückstands mit absolutem Alkohol, Verdampfen des Auszugs, Lösen des Rückstands in wenig Wasser und Versetzen mit Barytwasser, als gelbbräunlicher Niederschlag gefällt, der rasch abfiltrirt werden muss, weil er durch Barytwasser (und auch durch Kalilauge) zersetzt wird. — Es ist ein hellbraunes, geruch- und geschmackloses Pulver, leicht in Alkohol, nicht in Wasser und Aether löslich und beim Verdunsten der alkoholischen Lösung als braune, glänzende, amorphe Masse zurückbleibend; es reducirt ammoniakalische Silberlösung, entwickelt mit salpetrigsaurem Silber Aldehyd, giebt mit den Säuren lösliche, nicht krystallisirende Salze und mit Platinchlorid eine in heissem Wasser ziemlich lösliche, gelbe, amorphe Verbindung, $C_8H_9N, HCl, PtCl_2$.

Formyldiphenyldiamin, $\left.\begin{array}{r}C'''H\\ (C_6H_5)_2\\ H\end{array}\right\} N_2$ (Hofmann, Ann. de Chim. et de Phys. [3.] 54, 197). — Gleiche Volume Chloroform und Anilin werden so

lange auf 180° bis 190° erhitzt, bis sie zu einer festen krystallinischen Masse geworden sind, welche beim Waschen mit Wasser salzsaures Anilin abgiebt, dann salzsaures Formyldiphenyldiamin, was man daran erkennt, dass die ablaufende Flüssigkeit mit Kali kein flüssiges Anilin mehr, sondern eine krystallinische Verbindung abscheidet; das nicht Gelöste wird darauf mit warmem Wasser behandelt und die von einem Harz filtrirte Lösung mit Kali versetzt, endlich der Niederschlag mit Wasser gewaschen und aus schwachem Alkohol umkrystallisirt. Die Gleichung für die Bildung dieser Base ist:

$$4\,C_6H_7N + CHCl_3 = \underset{\text{Salzsaures Formyl-diphenyldiamin.}}{C_{13}H_{12}N_2,HCl} + \underset{\text{Salzsaures Anilin.}}{2(C_6H_7N,HCl)}.$$

Das Formyldiphenyldiamin bildet ein schwach gelbliches Krystallpulver, zuweilen kleine Schuppen, löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether und wird durch Wasser aus den heissen Lösungen als Oel gefällt, das beim Erkalten krystallinisch erstarrt. In Säuren löst es sich leicht und bildet damit krystallisirende Salze, deren Lösung, vorzüglich rasch beim Erwärmen, sich zersetzt unter Bildung von Anilin und anderen Producten. — Die beständige salzsaure Verbindung besitzt die Formel $C_{13}H_{12}N_2,HCl$, die Platinverbindung die Formel $C_{13}H_{12}N_2,HCl,PtCl_2$.

Triamine(?). — Carbotriphenyltriamin, $\left.\begin{matrix}\overset{''''}{C}\\(C_6H_5)_3\\H_2\end{matrix}\right\}N_3$ (Hofmann, Ann. de Chim. et de Phys. [3.] 54, 214). — Doppelt Chlorkohlenstoff, CCl_4, und Anilin wirken bei gewöhnlicher Temperatur nicht, bei 100° sehr langsam auf einander; lässt man 1 Vol. des Chlorürs und 3 Vol. Anilin etwa 30 Stunden bei 170° bis 180° mit einander in Berührung, so bildet sich eine schwärzliche, bald weiche, bald harte Masse, die aus mehreren Producten besteht. Wasser löst einen Theil und lässt ein Harz ungelöst. Die Lösung mit Kali destillirt liefert viel Anilin und es bleibt ein allmälig krystallisirender öliger Körper, der nach einigen Krystallisationen aus Weingeist weiss und rein ist, während eine rothe, leicht lösliche Substanz in der alkoholischen Lösung bleibt. Das in Wasser unlösliche Harz wird leicht von Salzsäure aufgenommen und giebt bei gleicher Behandlung mit Kali u. s. w. zuweilen noch viel der krystallisirten Verbindung. — Die Bildung des Carbotriphenyltriamins erfolgt nach der Gleichung:

$$6\,C_6H_7N + CCl_4 = \underset{\text{Salzsaures Anilin.}}{3(C_6H_7N,HCl)} + \underset{\text{Salzsaures Carbotriphenyltriamin.}}{C_{19}H_{17}N_3,HCl}.$$

Es krystallisirt aus kochendem Weingeist in vierseitigen Tafeln, löst sich in Aether, schwierig in Weingeist, nicht in Wasser. — Die salzsaure Verbindung, $C_{19}H_{17}N_3,HCl$, bildet schöne Krystalle, die nicht sehr leicht in Wasser, dagegen ausserordentlich leicht in Salzsäure löslich sind. Die Platinverbindung, $C_{19}H_{17}N_3,HCl,PtCl_2$, ist gelb und ebenfalls leicht löslich in Salzsäure.

Hofmann giebt dem Carbotriphenyltriamin die Formel $\left.\begin{matrix}CN\\(C_6H_5)_3\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$ und nennt es Cyantriphenyldiamin; es soll sich dem Melanin eng anschliessen, dem es auch im Aeussern und seinen Eigenschaften ähn-

lich ist und welches Cyandiphenyldiamin, $\left.\begin{matrix}\mathrm{CN}\\(\mathrm{C_6\,H_5})_2\\\mathrm{H_3}\end{matrix}\right\}\mathrm{N_2}$, sein würde. Es sind diese Formeln hier nicht gewählt, weil in ihnen kein zweiatomiges Radical vorkommt, welches das Zusammenhalten der beiden Molecüle $\left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\\mathrm{H}\\\mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{N}$ bewirken könnte.

Anilide.

§. 407. Ueber diese aus dem Anilin und den Säurechlorüren, Säureanhydriden u. s. w. sich bildenden Verbindungen ist §. 397 zu vergleichen.

Anilide der einbasischen Säuren.

Cyananilid, $\left.\begin{matrix}\mathrm{C_6H_5}\\\mathrm{Cy}\\\mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{N}$ (Cahours und Cloez, Ann. 90, 91). — Durch die Lösung des Anilins in kalt gehaltenem wasserfreiem Aether wird Chlorcyan geleitet und das Filtrat vom abgeschiedenen salzsauren Anilin im Wasserbade destillirt. Das Cyananilid bleibt als röthliche, dem Colophonium ähnliche Masse zurück, löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether und Wasser fällt aus diesen Lösungen eine zähe, allmälig krystallinisch werdende Substanz, welche Anilinharnstoff ist. In der Hitze wird das Cyananilid zersetzt. In weingeistiger Lösung mit salzsaurem Anilin erwärmt entsteht salzsaures Melanilin.

Cyanäthylanilid, $\left.\begin{matrix}\mathrm{C_6H_5}\\\mathrm{C_2H_5}\\\mathrm{Cy}\end{matrix}\right\}\mathrm{N}$ (Cahours und Cloez l. c.). — Die mit Aethylanilin und Chlorcyan auf gleiche Weise erhaltene Verbindung ist eine bei 271° ohne Zersetzung siedende farblose Flüssigkeit. Mit Salzsäure bildet sie ein Salz, welches mit Platinchlorid eine in schönen orangerothen Prismen krystallisirende Verbindung eingeht.

Methylanilin und Amylanilin verhalten sich gegen Chlorcyan wie das Aethylanilin.

Chlorcyananilid, $\left.\begin{matrix}(\mathrm{C_6H_5})_2\\\mathrm{H_2}\\\overset{\prime\prime\prime}{\mathrm{Cy_3}}\\\mathrm{Cl}\end{matrix}\right\}\mathrm{N_2}$ (Laurent, Journ. f. prakt. Chem. 54, 157). — Diese Verbindung entspricht dem Chlorcyanamid S. 405. Gepulvertes festes Chlorcyan wird nach und nach in Anilin getragen, welches in verdünntem heissem Weingeist gelöst ist, und der pulverförmige Niederschlag mit Wasser und Weingeist gewaschen. — Aus kochendem Weingeist, in welchem es wenig löslich ist, krystallisirt das Chlorcyananilid in glänzenden Schuppen, schmilzt beim Erhitzen und erstarrt beim Erkalten zu einer strahlig krystallinischen Masse und verliert in höherer Temperatur alles Chlor in Form von Salzsäure. Kochende Kalilauge löst das Chlorcyananilid allmälig und bei der Neutralisation mit Salpetersäure fällt ein weisser flockiger Niederschlag.

Phenylformamid, Formanilid, $\left.\begin{matrix}\mathrm{CHO}\\\mathrm{C_6H_5}\\\mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{N}$ (Gerhardt, Journ. f. prakt. Chem. 38, 301). — Es bildet sich zugleich mit dem Oxanilid beim Erhitzen des oxalsauren Anilins und wird dem Rückstande mit kaltem Weingeiste

entzogen. Die Lösung wird einige Zeit gekocht, dann Wasser zugefügt und wieder gekocht und von der dabei ausgeschiedenen braunen Materie filtrirt. Das Filtrat liefert beim Verdunsten farblose Oeltropfen des Formanilids, welche allmälig Krystalle absetzen. — Dem Harnstoff ähnliche, lange Prismen, die in Wasser, Weingeist und Aether leicht löslich sind, im trocknen Zustande bei 46°, unter Wasser noch leichter schmelzen und dann Tage lang flüssig bleiben und schon im Wasserbade Dämpfe ausstossen. Das Formanilid wird beim Kochen mit verdünnten Säuren und Alkalien in Anilin und Ameisensäure zerlegt.

Phenylacetamid, Acetanilid, $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}N$ (Gerhardt, Ann. 87, 164). — Acetylchlorür oder Essigsäureanhydrid erhitzen sich beim Vermischen mit Anilin; die beim Erkalten krystallisirende Masse wird mit kaltem Wasser gewaschen und aus heissem Wasser umkrystallisirt. — Farblose, glänzende Blätter, in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser, in Alkohol und Aether ziemlich löslich, bei 112° schmelzend und unzersetzt destillirend.

Phenylbutyramid, Butyranilid, $\left.\begin{matrix}C_4H_7O\\C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}N$ (Gerhardt l. c.). — Es wird aus Butyrylchlorür oder Buttersäureanhydrid und Anilin erhalten. — Aus schwachem Alkohol krystallisirt es in schönen perlmutterglänzenden Blättern, löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, schmilzt bei 90° und geht bei der Destillation unzersetzt über.

Phenylvaleramid, Valeranilid, $\left.\begin{matrix}C_5H_9O\\C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}N$ (Chiozza, Ann. 84, 109). — Valeriansäureanhydrid lässt man auf Anilin einwirken. — Sehr schöne glänzende Blätter, die bei 115° schmelzen, über 220° unverändert destilliren, wenig löslich in siedendem Wasser sind und darin zu einem Oele schmelzen, sich leicht in Alkohol und Aether lösen.

Phenylstearamid, Stearylanilid, $\left.\begin{matrix}C_{18}H_{35}O\\C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}$ (Pebal, Ann. 91, 151). — Ueber Stearinsäure, die sich in einem auf 230° erwärmten Oelbade befindet, wird überschüssiges Anilin destillirt und der Rückstand mehrere Mal aus Weingeist umkrystallisirt. — Feine, weisse, sehr glänzende Nadeln, die bei 93°,6 schmelzen und beim Erkalten krystallinisch erstarren.

Chinasäureanilid, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_7H_{11}O_5\\H\end{matrix}\right\}N + H_2O$ (Hesse, Ann. 110, 342). — Chinasäure wird mit überschüssigem Anilin auf 180° erhitzt, der beim Erkalten krystallinisch erstarrende Rückstand mit Aether gewaschen und aus einer Mischung von Weingeist und Aether umkrystallisirt. — Weisse, concentrisch gruppirte, seideglänzende Nadeln, die sich leicht in Wasser und Weingeist, wenig in Aether lösen, bei 90° das Krystallwasser verlieren, bei 174° schmelzen und sich über 240° zersetzen.

Anilide der zweibasischen Säuren.

§. 408.

Anilide der Schwefelsäure.

Sulfanilsäure, $\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\C_6H_5\end{matrix}\right\}N\\\overset{''}{SO_2}\\H\end{matrix}\right\}O$ (Gerhardt, Journ. f. prakt. Chem. 38, 348). — Sie entsteht sowohl beim Erhitzen des schwefelsauren Anilins als auch beim

Erhitzen der Anilide mit concentrirter Schwefelsäure. — Man rührt z. B. das Gemenge von Oxanilid und Formanilid, welches sich beim Erhitzen des oxalsauren Anilins bildet, mit Schwefelsäure zu einem dicken Brei an und erwärmt vorsichtig, so lange sich noch Kohlensäure und Kohlenoxyd entwickeln; das Product lässt man in einer Schale an feuchter Luft stehen, weicht die fest und krystallinisch gewordene Masse in kaltem Wasser auf und reinigt das darin Unlösliche durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser.

Die Sulfanilsäure krystallisirt in glänzenden, rhombischen Tafeln, löst sich wenig in kaltem, mehr in heissem Wasser und noch weniger in Alkohol, verkohlt beim Erhitzen ohne vorher zu schmelzen und entwickelt dabei schweflige Säure und ein Oel, das strahlig krystallinisch erstarrt und mit Wasser sich in schwefligsaures Anilin verwandelt. Chlorwasser färbt die Lösung der Sulfanilsäure roth, Bromwasser erzeugt eine milchige Trübung und nach einiger Zeit entsteht ein weisser perlmutterglänzender Niederschlag, Salpetersäure wirkt erst in der Wärme ein. Die Sulfanilsäure reagirt sehr sauer, zersetzt die kohlensauren Salze unter Aufbrausen und wird durch Mineralsäuren aus den Lösungen ihrer Salze in feinen Nadeln abgeschieden. — Sulfanilsaures Ammonium, $C_6H_6(NH_4)NSO_3$; starkglänzende, rechtwinklige Tafeln. — Sulfanilsaures Barium, $C_6H_6BaNSO_3$ (bei 160°), in Wasser lösliche Prismen. — Sulfanilsaures Silber, $C_6H_6AgNSO_3$ (bei 120°), glänzende Schuppen.

Wird durch die heiss gesättigte und so weit abgekühlte wässrige Lösung der Sulfanilsäure, dass die Säure anfängt sich wieder auszuscheiden, ein rascher Strom salpetriger Säure geleitet, oder salpetrige Säure in Alkohol geleitet, in welchem gepulverte Sulfanilsäure vertheilt ist, so bilden sich Krystallnadeln von Azosulfanil (Azosulfanilsäure), $C_6H_4N_2SO_3$, nach der Gleichung:

$$C_6H_7NSO_3 + NHO_2 = C_6H_4N_2SO_3 + 2H_2O.$$

Die Krystalle werden mit kaltem Wasser gewaschen und scheiden sich beim raschen Abkühlen einer 60° warmen wässrigen Lösung wieder ab. Sie sind wenig in kaltem Wasser, kaum in Alkohol und Aether löslich, verpuffen beim Zerreiben oder beim Erhitzen auf 80° und bilden keine Salze, (welches die rationelle Formel $\left.\begin{matrix} N \\ C_6''H_4 \\ SO_2'' \end{matrix}\right\}\begin{matrix} N \\ \\ O \end{matrix}$ andeutet, die die Abwesenheit alles typischen Wasserstoffs zeigt).

Beim Erhitzen des Azosulfanils in wässriger Lösung über 60° entweicht der Stickstoff in Gasform und die saure Lösung enthält

Oxysulfophenylsäure, $C_6H_6SO_4$:

$$\left.\begin{matrix} N \\ C_6''H_4 \\ SO_2'' \end{matrix}\right\}\begin{matrix} N \\ \\ O \end{matrix} + H_2O = \left.\begin{matrix} H \\ C_6''H_4 \\ SO_2'' \\ H \end{matrix}\right\}\begin{matrix} O \\ \\ O \end{matrix} + 2N.$$

Das Silbersalz, $C_6H_5AgSO_4$, dieser Säure krystallisirt nach dem Verdunsten der mit kohlensaurem Silber neutralisirten Flüssigkeit im Vacuum in kleinen Nadeln. Alle ihre Salze sind leicht löslich, meist krystallinisch und ihre wässrigen Lösungen färben sich beim Abdampfen an der Luft (Schmitt, Ann. 112, 118).

Disulfanilsäure, $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ SO_2'' \\ SO_2'' \\ H_2 \end{matrix}\right\}\begin{matrix} N \\ \\ O_2 \end{matrix}$ (Buckton und Hofmann, Ann. 100, 163). — Sulfanilsäure wird so lange mit rauchender Schwefelsäure auf 160° bis 170° erhitzt, bis eine Probe beim Erkalten oder Benetzen mit Wasser nicht mehr erstarrt (etwa 7 Stunden), dann in Wasser gelöst, von einer schwarzen unlöslichen Substanz getrennt, mit kohlensaurem Blei gesättigt und das Bleisalz mit

Schwefelwasserstoff zerlegt. — Die Disulfanilsäure krystallisirt nur schwierig, löst sich nicht in Alkohol, der sie aus concentrirter Lösung als körnigen Niederschlag fällt. — Disulfanilsaures Barium, $C_6H_5Ba_2NS_2O_6$ (bei 190°). In Wasser leicht lösliche, mikroskopische Krystalle, die in Alkohol und Aether unlöslich sind, auf dem Platinblech erhitzt sich schwärzen ohne sich zu entzünden und bei Zersetzung mit concentrirter Salpetersäure eine gelbe Flüssigkeit liefern, die beim Abdampfen gelbe Krystalle absetzt. — Disulfanilsaures Silber, $C_6H_5Ag_2NS_2O_6$ (bei 120°). Kleine Platten, die sich bei freiwilligem Verdunsten der wässrigen Lösung absetzen, und beim Kochen mit Wasser schwärzen.

Anilide der Kohlensäure und des Schwefelkohlenstoffs.

Phenylcarbaminsäure, vergl. Anthranilsäure.

Phenylcarbimid, vergl. Cyansäure-Phenyläther.

Phenylcarbamid (Phenylharnstoff, Carbanilamid), $\left.\begin{matrix}C''O\\C_6H_5\\H_3\end{matrix}\right\}N_2$ (Hofmann, Ann. 57, 265; 70, 129). — Cyansäuredampf lässt man langsam zu kalt gehaltenem Anilin treten; wird die Masse zu warm, so bildet sich ein in Wasser unlösliches Product. — Lösungen von schwefelsaurem Anilin und cyansaurem Kalium werden vermischt und die nach einigen Stunden gebildete Krystallmasse durch Waschen mit kaltem Wasser von schwefelsaurem Kalium befreit. — Feuchtes Chlorcyan — aus Cyanquecksilber mit feuchtem Chlor oder Blausäure mit Chlor bereitet — in Anilin geleitet, bildet neben salzsaurem Anilin und geringen Mengen Melanilin auch Anilinharnstoff. — Cyansäure-Phenyläther verwandelt sich mit Ammoniak in Phenylcarbamid (Hofmann, Ann. 74, 14). — Man reinigt das Phenylcarbamid durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle. — Nadelförmige Krystalle, die sich kaum in kaltem Wasser, leicht in kochendem Wasser, in Alkohol und Aether lösen und beim Kochen mit weniger Wasser, als zur Lösung erforderlich ist, schmelzen. — Verdünnte Säuren und Alkalien lassen den Phenylharnstoff beim Sieden unverändert, sehr concentrirte Kalilauge oder Kalihydrat entwickeln in höherer Temperatur Ammoniak, während kohlensaures Kalium zurückbleibt, concentrirte Schwefelsäure löst ihn und bei gelindem Erwärmen tritt Zerlegung in Kohlensäure, schwefelsaures Ammonium und Sulfanilsäure ein. — Das Phenylcarbamid schmilzt in höherer Temperatur, entwickelt einige Grade über seinen Schmelzpunkt erhitzt stürmisch Ammoniak und der Retorteninhalt erstarrt dabei zu einem krystallinischen Gemenge von Biphenylcarbamid und Cyanursäure. — Mit Säuren geht das Phenylcarbamid keine Verbindungen ein.

Ein Nitrophenylcarbamid, $\left.\begin{matrix}C''O\\C_6H_4(NO_2)\\H_3\end{matrix}\right\}N_2$ (Hofmann l. c.), bildet sich bei Einwirkung des feuchten Chlorcyans auf Nitranilin und krystallisirt aus siedendem Wasser in langen gelben Nadeln.

Phenyl-Aethylcarbamid (Phenyl-Aethylharnstoff),

$$\left.\begin{matrix}C''O\\(C_6H_5)(C_2H_5)\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$$

(Wurtz, Ann. 80, 349). — Anilin löst sich unter Wärmeentwickelung in Cyansäure-Aethyläther und beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einer krystallinischen Masse von Phenyl-Aethylcarbamid.

Biphenylcarbamid (Biphenylharnstoff, Carbanilid),

$$\left.\begin{matrix}C''O\\(C_6H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$$

(Hofmann, Ann. 57, 267; 70, 138). — Anilin erstarrt beim Zusammentreffen mit Carbonylchlorür unter Wärmeentwickelung zu einem krystallinischen Gemenge von salzsaurem Anilin und Biphenylcarbamid, welches an siedendes Wasser das Anilinsalz abgiebt. — Es bildet sich ferner beim Erhitzen des Phenylcarbamids (siehe oben), beim Zusammenbringen des Cyansäure-Phenyläthers mit Wasser oder Anilin (Hofmann, Ann. 74, 14) und beim Erwärmen der alkoholischen Lösung des Biphenylsulfocarbamids mit Quecksilberoxyd oder weingeistigem Kali. — Das Biphenylcarbamid krystallisirt aus siedendem Alkohol in seideglänzenden, geruchlosen Nadeln, löst sich kaum in Wasser, reichlich in Alkohol und Aether, schmilzt bei 205°, destillirt ohne Veränderung und riecht beim Erwärmen wie Benzoesäure. — Im feuchten Zustande rasch erhitzt entwickelt es Kohlensäure und Anilin, in beide Verbindungen wird es auch beim Schmelzen mit Kalihydrat zerlegt und concentrirte Schwefelsäure entwickelt Kohlensäure unter Bildung von Sulfanilsäure.

Das Biphenylcarbamid zerlegt sich bei der Destillation mit Phosphorsäureanhydrid, Zinkchlorür oder trockner Salzsäure in Anilin und Cyansäure-Phenyläther:

$$\underset{\text{Biphenyl-carbamid.}}{C_{13}H_{12}N_2O} = \underset{\text{Anilin.}}{C_6H_7N} + \underset{\text{Cyansäure-Phenyläther.}}{C_7H_5NO}.$$

(Hofmann, Ann. de Chim. et de Phys. [3.] 54, 200).

Phenylsulfocarbamid, $\left.\begin{matrix} CS \\ C_6H_5 \\ H_3 \end{matrix}\right\} N_2$ (Hofmann, Ann. de Chim. et de Phys. [3.] 54, 204). — Weingeistiges Ammoniak wird gelinde mit Sulfocyansäure-Phenyläther erwärmt und der krystallinische Niederschlag aus heissem Wasser umkrystallisirt. — Schöne Nadeln, welche mit Salzsäure und Schwefelsäure keine bestimmt charakterisirte Verbindungen bilden, dagegen sehr leicht mit Platinchlorid eine von der Zusammensetzung $C_7H_8N_2S, HCl, PtCl_2$. Beim Kochen mit einer Höllensteinlösung wird es in Phenylcarbamid verwandelt.

Biphenylsulfocarbamid, (Sulfocarbanilid), $\left.\begin{matrix} CS \\ (C_6H_5)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$ (Hofmann, Ann. 57, 267; 70, 142). — Bei der Destillation des sulfocyansauren Anilins gehen Schwefelammonium, Schwefelkohlenstoff und diese Verbindung über. Oder man destillirt ein Gemenge von sulfocyansaurem Kalium, Anilin und Schwefelsäure (Gerhardt und Laurent, Ann. 68, 39). — Leichter erhält man dieselbe durch ein- oder zweitägiges Kochen einer alkoholischen Anilinlösung mit Schwefelkohlenstoff, bis sich kein Schwefelwasserstoff mehr entwickelt; die abgeschiedenen Krystalle werden aus Weingeist umkrystallisirt:

$$2\underset{\text{Anilin.}}{C_6H_7N} + CS_2 = \underset{\text{Biphenylsulfo-carbamid.}}{C_{13}H_{12}N_2S} + H_2S.$$

Sulfocyansäure-Phenyläther bildet diese Verbindung beim Kochen mit weingeistigem Kali oder beim Erwärmen mit Anilin (Hofmann, Ann. de Chim. et de Phys. [3.] 54, 200).

Irisirende Blättchen, wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich, sehr bitter schmeckend und eigenthümlich, besonders beim Erwärmen riechend; sie schmelzen bei 140° und destilliren ohne Zersetzung. — Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure entwickelt das Biphenylsulfocarbamid Kohlensäure und schweflige Säure und der Rückstand erstarrt zu einer Krystallmasse von Sulfanilsäure. Schmelzendes Kalihydrat entwickelt Anilin und es bleibt ein Rückstand von Schwefelkalium und kohlensaurem Kalium; eine alkoholische Kalilösung oder Quecksilberoxyd bewirken dagegen die Umwandlung in Biphenylcarbamid.

Bei der Destillation des Biphenylsulfocarbamids mit Phosphorsäureanhydrid geht Sulfocyansäure-Phenyläther über (Hofmann, Ann. de Chim. et de Phys. [3.] 54, 200).

Eine Verbindung $\left.\begin{matrix} C''S \\ (C_2H_5)_2 \\ (C_2H_5)(C_6H_5) \end{matrix}\right\} NP$, d. h. ein Sulfocarbamid, in dem die Hälfte des Stickstoffs durch Phosphor, 3 At. H durch Aethyl und 1 At. H durch Phenyl ersetzt ist, bildet sich unter starker Wärmeentwickelung beim Zusammenbringen von Triäthylphosphin und Sulfocyansäure-Phenyläther, welche man am besten in grossen Mengen Aether löst:

$$C_7H_5NS + (C_2H_5)_3P = C_{13}H_{20}NPS.$$

Sie scheidet sich oft ölförmig ab und bleibt dann lange flüssig, oder in Krystallen, die aus heissem Aether umkrystallisirt werden, bildet lange gelbe Nadeln, löst sich nicht in Wasser, wenig in kaltem Aether, leicht in Weingeist. Sie zersetzt sich von selbst beim Aufbewahren, schmilzt bei 57°,5 und zersetzt sich stark bei 100° unter Entwickelung eines eigenthümlich riechenden Körpers; auch die ätherische Lösung zerlegt sich beim Abdampfen und bei allen diesen Zersetzungen tritt Triäthylphosphinsulfid auf. Beim Auflösen der Verbindung in Salpetersäure scheidet sich sogleich Sulfocyansäure-Phenyläther ab, während Triäthylphosphin oxydirt wird. — Mit Säuren entstehen krystallisirende Salze, die sich leicht zersetzen: Kocht man ihre wässrige Lösung, so trübt sich dieselbe unter Abscheidung von Sulfocyansäure-Phenyläther, kocht man die verdünnte mit Ammoniak vermischte Lösung der Salze, so scheiden sich sogleich Krystalle von Phenylsulfocarbamid ab, während Triäthylphosphin frei wird:

$$\left.\begin{matrix} C''S \\ (C_2H_5)_3 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} NP + NH_3 = (C_2H_5)_3P + \left.\begin{matrix} C''S \\ C_6H_5 \\ H_3 \end{matrix}\right\} N_2.$$

Das Chlorid, $C_{13}H_{20}NPS, HCl$, besteht aus langen gelben Nadeln und die Lösung giebt mit Platinchlorid einen krystallinischen Niederschlag, $C_{13}H_{20}NPS, HCl, PtCl_2$. Jodmethyl zur ätherischen Lösung der Verbindung $C_{13}H_{20}NPS$ gegossen scheidet ein schweres, bald krystallinisch werdendes Oel ab, das aus kochendem Wasser in goldgelben Nadeln anschiesst, $\left.\begin{matrix} C''S \\ (C_2H_5)_3 \\ C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\right\} NPJ$, und dessen Chlorid mit Platinchlorid ein nadelförmiges, schwer lösliches Platinsalz, $C_{14}H_{23}NPSCl, PtCl_2$, liefert. Mit Silberoxyd entsteht eine stark alkalische Flüssigkeit, welche das Oxydhydrat $\left.\begin{matrix} (CH_3)(C''S)(C_2H_5)_3(C_6H_5)NP \\ H \end{matrix}\right\} \Theta$ enthält; erhitzt man die Lösung zum Sieden, so tritt sogleich der Geruch nach Sulfocyansäure-Phenyläther auf und wenn dieses durch Kochen ausgetrieben ist, so giebt die Lösung mit Salzsäure und Platinchlorid orangerothe Oktaeder des Platinsalzes von Methytriäthylphosphenium, $(CH_3)(C_2H_5)_3PCl, PtCl_2$. (Hofmann, 1861, Ann. Supplementbd. 1, 36.)

Anilide der Oxalsäure.

Phenyloxamid (Oxanilamid), $\left.\begin{matrix} C_2''\Theta_2 \\ C_6H_5 \\ H_3 \end{matrix}\right\} N_2$ (Hofmann, Ann. 73, 180). — Es bildet sich beim Abdampfen einer Lösung des Cyananilins in Salzsäure (§. 400). — Die beim Abdampfen der Lösung im Wasserbade bleibende Masse tritt an kaltes Wasser Salmiak und salzsaures Anilin, der Rückstand an siedendes Wasser Phenyloxamid und Oxamid ab, während Oxanilid darin ungelöst bleibt.

Die Lösung des Phenyloxamids und Oxamids wird wieder im Wasserbade verdunstet und das Zurückbleibende mit starkem Alkohol ausgekocht, welcher Phenyloxamid aufnimmt und es beim Erkalten oder nach dem Verdunsten in Krystallen absetzt. — Schneeweisse, seideglänzende, haarartige Flocken, auch in siedendem Wasser und in Aether löslich, beim Erhitzen ohne Zersetzung sublimirend. — Concentrirte Kalilauge zerlegt es allmälig in Ammoniak, Anilin und Oxalsäure; concentrirte Schwefelsäure entwickelt Kohlenoxyd und Kohlensäure, während schwefelsaures Ammonium und Sulfanilsäure im Rückstande bleiben.

Biphenyloxamid (Oxanilid), $\left.\begin{matrix} C_2O_2'' \\ (C_6H_5)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$ (Gerhardt, Journ. f. prakt. Chem. 38, 298). — Es entsteht zugleich mit voriger Verbindung aus dem Cyananilin und beim Erhitzen des oxalsauren Anilins und der Oxanilsäure. Das oxalsaure Anilin wird im Sandbade auf 160° bis 180° erhitzt, wobei Wasser, Anilin und Kohlensäure entweichen und ein flüssiger, beim Erkalten krystallinischer Rückstand von Formanilid und Biphenyloxamid bleibt; Alkohol löst das Formanilid und lässt das Biphenyloxamid ungelöst. — Schöne, glänzende Schuppen, die sich nicht in Wasser und Aether, wenig in kochendem absolutem Alkohol lösen und daraus grösstentheils beim Erkalten wieder niederfallen, bei etwa 245° schmelzen und bei 320° grösstentheils unverändert überdestilliren, aber schon bei niedrigerer Temperatur sublimiren. Von verdünnten Säuren und Alkalien wird es in der Siedhitze nicht verändert, schmelzendes Kalihydrat entwickelt Anilin und es bleibt oxalsaures Kalium, concentrirte Schwefelsäure entwickelt beim Erwärmen Kohlensäure und Kohlenoxyd unter Bildung von Sulfanilsäure. — Brom wirkt heftig unter Entwickelung von Bromwasserstoff ein; das Product liefert beim Abdampfen seiner ätherischen Lösung Krystalle. — Bei der Destillation mit Phosphorsäureanhydrid entsteht Cyansäure-Phenyläther.

Oxanilsäure, $\begin{matrix} \left.\begin{matrix} H \\ C_6H_5 \\ C_2O_2 \end{matrix}\right\} N \\ \left.\begin{matrix} \\ H \end{matrix}\right\} O \end{matrix}$ (Gerhardt und Laurent, Ann. 68, 18). — Anilin wird mit einem grossen Ueberschuss Oxalsäure 8 bis 10 Minuten stark erhitzt, die Masse mit Wasser ausgekocht und vom ungelösten Oxanilid abfiltrirt; das Filtrat setzt braune Krystalle von oxanilsaurem Anilin ab, die beim Kochen mit Barytwasser oxanilsaures Barium liefern, das mit kaltem Wasser gewaschen und mit der genau hinreichenden Menge verdünnter Schwefelsäure zerlegt wird. — Schuppen, die sich wenig in kaltem, leicht in kochendem Wasser und in Alkohol lösen, beim Erhitzen Wasser, Kohlenoxyd und Kohlensäure entwickeln und reines Oxanilid hinterlassen; von concentrirter Kalilauge und heisser verdünnter Salzsäure wird die Oxanilsäure in Anilin und Oxalsäure zerlegt. — Die Oxanilsäure reagirt stark sauer. Das Bariumsalz, $C_8H_6BaNO_3$, wird auf Zusatz von Chlorbarium zum Ammoniumsalz gefällt und krystallisirt aus kochendem Wasser in schillernden Schüppchen. Das Calciumsalz, $C_8H_6CaNO_3$, krystallisirt aus kochendem Wasser in strahlig gruppirten Nadeln. Das Silbersalz, $C_8H_6AgNO_3$, ist in kaltem Wasser kaum, in heissem Wasser leicht löslich und krystallisirt aus letzterem in Tafeln.

Oxaluranilid, $C_9H_9N_3O_3$ (Gerhardt und Laurent, Ann. 68, 23). Parabansäure (§. 187) wird mit Anilin erhitzt und die gebildete krystallinische Masse mit Alkohol ausgekocht, welcher das Oxaluranilid ungelöst lässt. Anilin bringt in einer kochenden Lösung der Parabansäure nach einigen Secunden einen aus krystallinischen Flocken bestehenden Niederschlag hervor, der ebenfalls Oxaluranilid ist. — Eine mit Blausäure vermischte Alloxanlösung giebt mit Anilin sogleich einen Niederschlag von Oxaluranilid (Strecker, Ann. 113, 52). — Es ist ein weisses, perlmutterglänzendes, aus mikroskopischen Nadeln bestehendes Pulver, löst sich nicht in kochendem Wasser, kaum in kochendem Weingeist, schmilzt beim Erwärmen und zersetzt sich in noch höherer Temperatur. Kalihydrat entwickelt bei gelindem Erwärmen Anilin und Ammoniak.

Die rationellen Formeln für Parabansäure, Oxalursäure, Oxaluramid, und Oxaluranilid sind vielleicht:

$$\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\N\end{matrix}\quad \left.\begin{matrix}\overset{''}{CO}\\\overset{''}{C_2O_2}\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\N\end{matrix};\quad \left.\begin{matrix}H_3\\H_3\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N,\\N,\\O\end{matrix}\quad \left.\begin{matrix}H_2\\\overset{''}{CO}\\H\\\overset{''}{C_2O_2}\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\N;\\O\end{matrix}\quad \left.\begin{matrix}H_3\\H_3\\H_3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\N,\\N\end{matrix}\quad \left.\begin{matrix}H_2\\\overset{''}{CO}\\H\\\overset{''}{C_2O_2}\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\N,\\N\end{matrix}\quad \left.\begin{matrix}H_2\\\overset{''}{CO}\\C_6H_5\\\overset{''}{C_2O_2}\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\N.\\N\end{matrix}$$

Typus. Parabansäure. Typus. Oxalursäure. Typus. Oxaluramid. Oxaluranilid.

Oxalnitrophenylendiamid, $\left.\begin{matrix}C_6H_3(NO_2)\\C_2O_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$ (Gottlieb, Ann. 85, 38). — Der beim Eindampfen einer Lösung von Nitrophenylendiamin (S. 741) in wässriger Oxalsäure bleibende Rückstand wird längere Zeit auf 100° erhitzt und aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Es scheiden sich kleine, blassgelbe, körnige Krystalle ab, welche bei 100° unter Wasserverlust in das Oxalnitrophenylendiamid übergehen. Mit Ammoniak übergossen werden sie sogleich in ein gelbes, schwerlösliches Ammoniumsalz verwandelt, welches in heisser wässriger Lösung mit Chlorbarium einen orangefarbenen krystallinischen Niederschlag giebt; dieser ist, bei 160° getrocknet,

$$\left.\begin{matrix}H_3\\C_6\overset{''}{H_3}(NO_2)\end{matrix}\right\}N_2\quad \text{zusammengesetzt.}$$
$$\left.\begin{matrix}\overset{''}{C_2O_2}\\Ba\end{matrix}\right\}O$$

Oxalnitrophenylendiamin-saures Barium.

Oxamelanil, $C_{15}H_{11}N_3O_2$ $\left(\left.\begin{matrix}\overset{''}{C_2O_2}\\C_{13}H_{11}N_2\end{matrix}\right\}N?\right)$ (Hofmann, Ann. 74, 1). — Die Lösung des Dicyanomelanins in Salzsäure trübt sich nach einigen Augenblicken und setzt blassgelbes, undeutlich krystallinisches Oxamelanil ab, das mit Wasser gewaschen und aus siedendem Alkohol umkrystallisirt wird, woraus es beim Erkalten in Krystallrinden (häufig auch als Harz) wiedergewonnen wird. — Es ist in Wasser kaum, in kochendem Weingeist schwierig löslich, schmilzt beim Erwärmen und entwickelt Kohlenoxyd und Cyansäure-Phenyläther, während ein harziger Rückstand bleibt. Weingeistiges Ammoniak oder Kali veranlassen die Aufnahme von $2H_2O$ und zersetzen das Oxamelanil in Oxalsäure und Melanilin. Gleiches geschieht beim Kochen mit weingeistiger Salzsäure. Die ammoniakalische Lösung giebt auf Zusatz von Ammoniak und Silberlösung einen lichtgelben, amorphen Niederschlag.

Anilide der Bernsteinsäure.

Biphenylsuccinamid, Succinanilid, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_4H_4O_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$ (Laurent und Gerhardt, Ann. 68, 27). — Gepulverte Bernsteinsäure wird mit Anilin 8 bis 10 Minuten in einem Kolben erhitzt, die geschmolzene Masse, welche nach dem Erkalten zu in Kugeln gruppirten Nadeln erstarrt, durch Behandeln mit grossen Mengen siedenden Wassers vom Succinanil befreit und das darin unlösliche Succinanilid aus heissem Weingeist umkrystallisirt. Es bildet sich auch aus Succinylchlorür und Anilin. — Kleine Nadeln, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, gegen 220° schmelzend.

Succinanil, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_4H_4O_2\end{matrix}\right\}N$ (vergl. Succinanilid). — Das aus dem Wasser sich absetzende Succinanil wird aus Alkohol umkrystallisirt. — Ziemlich lange,

verwirrte Nadeln, die bei 155° schmelzen, beim Erkalten krystallinisch erstarren und in höherer Temperatur ohne Veränderung zu sublimiren scheinen, sich nicht in kaltem Wasser, mehr in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether lösen; beim Kochen mit Ammoniak und etwas Weingeist entsteht

Succinanilsäure, $\left.\begin{matrix} H \\ \text{Є}_6H_5 \\ \text{Є}_4H_4\Theta_2 \\ H \end{matrix}\right\} \begin{matrix} N \\ \Theta \end{matrix}$. — Nach Entfernung des Weingeistes durch fortgesetztes Kochen wird mit Salpetersäure neutralisirt, worauf sich beim Erkalten die Succinanilsäure abscheidet. — Lange Blättchen, die bei 157° schmelzen und beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarren, in höherer Temperatur in Wasser und Succinanil zerfallen, sich in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht lösen. — Das Ammoniumsalz krystallisirt verworren, fällt Chlorcalciumlösung nicht, nur die concentrirte Chlorbariumlösung und aus Silberlösung einen weissen Niederschlag, $\text{Є}_{10}H_{10}AgN\Theta_3$.

Anilide der Korksäure.

Biphenylsuberamid, Suberanilid, $\left.\begin{matrix} (\text{Є}_6H_5)_2 \\ \text{Є}_8H_{12}\Theta_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$ (Laurent und Gerhardt, Ann. 68, 30). — Etwa gleiche Volume Anilin und geschmolzener Korksäure werden zehn Minuten bis fast zum Sieden erhitzt, dann mit dem gleichen Volum Weingeist vermischt; es entsteht eine Lösung, die nach einigen Secunden erstarrt, worauf das Ganze in kochendem Alkohol aufgelöst wird, es krystallisirt Suberanilid heraus, von welchem durch Wasser noch mehr gefällt wird, während Suberanilsäure in Lösung bleibt. — Schüppchen, die unter dem Mikroskop rechtwinklige Tafeln erkennen lassen, bei 183° schmelzen und beim Erkalten krystallinisch erstarren, sich nicht in Wasser, wenig in kaltem Alkohol, leicht in heissem Alkohol und Aether lösen. — Das Suberanilid giebt bei der Destillation ein Oel, das beim Erkalten erstarrt und aus der Lösung in kochendem Weingeist Schüppchen absetzt, die unter dem Mikroskop dem Suberanilid nicht gleichen.

Suberanilsäure, $\left.\begin{matrix} H \\ \text{Є}_6H_5 \\ \text{Є}_8H_{12}\Theta_2 \end{matrix}\right\} N \quad \left.\begin{matrix} \\ H \end{matrix}\right\} \Theta$. — Die vom Suberanilid abfiltrirte alkoholische Lösung liefert beim Verdunsten ein bräunliches, beim Erkalten fest werdendes Oel, das nach dem Lösen in Ammoniak auf Zusatz von Salzsäure farblose Suberanilsäure fallen lässt. — Die Krystalle erscheinen unter dem Mikroskop als unregelmässige, gezähnte Blättchen, die bei 128° schmelzen, beim Erkalten wieder krystallinisch erstarren, bei trockner Destillation Anilin und ein weisses Pulver, wahrscheinlich Suberanil liefern, welches sich aus heissem Alkohol oder Aether krystallinisch absetzt. Die Suberanilsäure löst sich nicht in kaltem, wenig in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. — Suberanilsaures Ammonium besteht aus kleinen, in Wasser leicht löslichen Körnern; seine Lösung giebt mit Chlorcalcium, Chlorbarium, Blei- und Silbersalzen weisse Niederschläge; das Silbersalz ist $\text{Є}_{14}H_{18}AgN\Theta_3$ zusammengesetzt und färbt sich am Lichte.

Biphenylroccellamid, Roccellanilid, $\left.\begin{matrix} (\text{Є}_6H_5)_2 \\ \text{Є}_{17}H_{30}\Theta_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$ (Hesse, Ann. 117, 342). — Roccellsäure wird mit überschüssigem Anilin auf 180° bis 200° erhitzt, der pechartige Rückstand mit Alkohol übergossen einige Tage stehen gelassen und die krystallinisch gewordene Masse zwischen Papier abgepresst. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist unter Zusatz von Thierkohle erhält man das Anilid rein. — Schöne farblose Blättchen, die sich nicht in Wasser, leicht in kochendem Alkohol und Aether lösen, bei 56° schmelzen, bei 52° theil-

weise wieder krystallinisch erstarren und in höherer Temperatur ein farbloses Oel ohne kohligen Rückstand liefern.

Anilide der Aepfelsäure.

Malanilid, $\left.\begin{matrix}C_4H_4O_3\\(C_6H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$ (Arppe, Ann. 96, 107). — Ein Gemenge von Anilin und Aepfelsäure wird einige Stunden im gelinden Sieden erhalten und der nach dem Erkalten erstarrende braune Rückstand mit Wasser gekocht, welches Malanil löst und Malanilid ungelöst lässt; dieses wird durch Umkrystallisiren aus Weingeist mit Thierkohle gereinigt. — Farblose, schwach glänzende Krystallflittern, bei 175° schmelzend und in höherer Temperatur sich grösstentheils unzersetzt verflüchtigend; sie sind in Salzsäure, Ammoniak, verdünnter Kalilauge und Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether ziemlich schwer löslich. — Beim Kochen mit concentrirter Kalilauge scheidet sich ein schmieriger Körper an der Oberfläche aus, der sich auf Zusatz von Wasser in ein weisses Pulver verwandelt und aus Alkohol in kleinen Nadeln krystallisirt; nach einer Analyse hält Arppe das Product für Tartanilid.

Malanil, $\left.\begin{matrix}C_4H_4O_3\\C_6H_5\end{matrix}\right\}N$ (vergl. Malanilid). — Es fällt beim Verdunsten der wässrigen Lösung als körnige Masse und wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt. — Feine zusammengruppirte Nadeln oder dünne rechtwinklige Täfelchen, die in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind, bei etwa 170° schmelzen und zwischen zwei Uhrgläsern erhitzt ein mehliges Sublimat liefern. — Concentrirte Salpetersäure löst das Malanil mit rother Farbe und Wasser fällt einen weissen, undeutlich krystallisirenden Körper zugleich mit einer harzigen Substanz, die durch Umkrystallisiren aus Wasser oder Weingeist schwierig vollkommen zu trennen sind; beim Kochen mit einer Sodalösung wird aus den Krystallen kein Nitranilin abgeschieden.

Malanilsäure, $\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\C_6H_5\\C_4H_4O_3\end{matrix}\right\}N\\\left.H\right\}O\end{matrix}$. — Malanil wird mit Ammoniak gekocht, das sich abscheidende schwerlösliche malanilsaure Ammonium mit Barytwasser zerlegt und das Bariumsalz mit Schwefelsäure zersetzt. Wird die letztere nicht im Ueberschuss zugesetzt, so liefert das Filtrat beim Erkalten Krystalle der Malanilsäure, ist dagegen freie Schwefelsäure zugegen, so wird wieder Malanil gebildet. Die Malanilsäure krystallisirt in schwach glänzenden Krystallkörnern, löst sich wenig in Aether, leicht in Wasser und Alkohol und schmilzt bei ungefähr 145°. — **Malanilsaures Barium** krystallisirt in kugelförmigen Krystallaggregaten. — **Malanilsaures Silber**, $C_{10}H_{11}AgNO_4$, ist ein weisser Niederschlag, der aus heissem Wasser in glänzenden Krystallflittern anschiesst.

Anilide der Weinsäure.

Tartanilid, $\left.\begin{matrix}C_4H_4O_4\\(C_6H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$ (Arppe, Ann. 93, 352). — Weinsaures Anilin wird auf 150° erhitzt, das Product mit Wasser ausgekocht, welches Tartanil löst, und das darin Unlösliche mit starkem Weingeist erhitzt, worin es sich auflöst und beim Erkalten in feinen Nadeln herauskrystallisirt. Diese sind das Tartanilid. — Farblose Nadeln, die nicht in Wasser, schwierig in Aether und kochendem Weingeist löslich sind, bis 250° ohne sichtbare Zersetzung erhitzt werden können und sich beim Schmelzen zersetzen aber noch etwas unter dem Schmelzpunkte ein Sublimat von glänzenden Blättern liefern. — Wird das Tartanilid in stark abgekühlte concentrirte Salpetersäure eingetragen, so löst es sich und Wasser fällt ein gelbliches krystallinisches Pulver, das nicht in Wasser, sehr

schwierig in Alkohol löslich ist; Sodalösung löst in der Siedhitze einen Theil, setzt aber keine Krystalle (von βNitranilin) ab, das Meiste bleibt ungelöst.

Traubensäure verhält sich wie die Weinsäure gegen Anilin.

Tartanil, $\left.\begin{matrix}C_4H_4O_4\\C_6H_5\end{matrix}\right\}N$ (vergl. Tartanilid). — Es ist in Aether schwierig, in Alkohol und Wasser leicht löslich und scheidet sich bei langsamer Abkühlung aus den concentrirten Lösungen in perlmutterglänzenden Blättchen, bei raschem Abkühlen als feinkörniges Pulver ab. Ueber 200° liefert es ein feines, wolliges Sublimat, bei 230° tritt Schmelzung und Zersetzung ein.

Tartanilsäure, $\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\C_6H_5\\C_4H_4O_4\end{matrix}\right\}N\\\left.\begin{matrix}\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}$. — Tartanil wird etwa eine Viertelstunde mit Ammoniak gekocht und nach Verdunsten des Ammoniaks überschüssiges Barytwasser hinzugefügt, welches tartanilsaures Barium fällt; das Bariumsalz wird mit Schwefelsäure zerlegt und die Tartanilsäure durch Umkrystallisiren mit Thierkohle gereinigt. — Stark glänzende, farblose Blättchen, leicht in Alkohol und Wasser, weniger in Aether löslich und bei 180° unter theilweiser Zersetzung schmelzend. — Tartanilsaures Barium, $C_{10}H_{10}BaNO_5$, krystallisirt beim Verdunsten der heissen wässrigen Lösung in glänzenden Krystallflittern. — Tartanilsaures Silber, $C_{10}H_{10}AgNO_5$, ist ein weisses, etwas lösliches Pulver.

Anilide der Pyroweinsäure.

Pyrotartanil, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_5H_6O_2\end{matrix}\right\}N$ (Arppe, Ann. 90, 138). — Gleiche Molecüle Anilin und krystallisirte Brenzweinsäure erhitzt man 10 Minuten einige Grade über 100°, kocht das krystallisirte Product mit Wasser und Thierkohle und filtrirt; es scheidet sich beim Erkalten das Pyrotartanil ab. — Kleine, weisse, krystallinische Körner, ohne Geruch und Geschmack, bei 98° schmelzend, in heissem Wasser wie ein Oel fliessend und beim Erkalten krystallinisch erstarrend; bei 140° sublimiren sie ziemlich rasch, bei etwa 300° destilliren sie unter theilweiser Zersetzung. Das Pyrotartanil löst sich schwer in kochendem Wasser, leicht in Weingeist und Aether und den gewöhnlichen Säuren.

Concentrirte Salpetersäure löst das Pyrotartanil mit rother Farbe und aus der gelb gewordenen Flüssigkeit fällt Wasser ein allmälig erstarrendes Oel, das in kochendem Alkohol gelöst und mit Thierkohle entfärbt, lange kugelförmig gruppirte Nadeln des Pyrotartonitranil, $\left.\begin{matrix}C_6H_4(NO_2)\\C_5H_6O_2\end{matrix}\right\}N$, liefert. Die Krystalle schmelzen bei 155°, erstarren bei 153°, sind bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimirbar, lösen sich in Alkohol und Aether, nicht in Wasser.

Pyrotartanilsäure, $\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\C_6H_5\\C_5H_6O_2\end{matrix}\right\}N\\\left.\begin{matrix}\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}$. — Anilin erhitzt sich stark beim Zusammentreffen mit Brenzweinsäureanhydrid und es bildet sich eine feste, aus Pyrotartanilsäure bestehende Masse, die man aus sehr verdünntem Weingeist unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. — Glänzende, häufig sternförmig vereinigte Nadeln, bei 147° unter theilweiser Umsetzung in Pyrotartanil schmelzend, in Wasser ziemlich schwer, in Alkohol, Aether und den verdünnten Säuren leicht löslich. Aus ihren Salzen wird sie durch Säuren krystallinisch gefällt. — Das Ammoniumsalz trocknet zu einer strahlig krystallinischen Masse ein, deren Lösung nicht von Chlorbarium oder Chlorcalcium gefällt wird, mit Bleizucker einen weissen Niederschlag, $C_{11}H_{12}PbNO_3$, giebt, der beim Kochen klebrig, sich selbst überlassen körnig krystallinisch wird und sich in kochendem Wasser löst. — Das Silbersalz ist ein weisses Pulver und setzt sich beim Verdampfen seiner wässrigen Lösung in kleinen runden Krystallaggregaten ab.

Eine Pyrotartonitranilsäure, $\left.\begin{array}{l}H\\ C_6H_4(N\Theta_2)\end{array}\right\}N \atop \left.\begin{array}{l}C_5H_6\Theta_2\\ H\end{array}\right\}\Theta$, entsteht beim Kochen des Pyrotartonitranils mit einer verdünnten Sodalösung, wobei aber ein Theil unter Abscheidung von βNitranilin (§. 399) zersetzt wird; aus dem Filtrat fällt Salpetersäure die Pyrotartonitranilsäure, die durch Umkrystallisiren unter Zusatz von Thierkohle gereinigt wird. — Gelbliche, mikroskopische Tafeln, sehr schwer in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich, bei etwa 150° schmelzend und sehr unbeständige, theils unkrystallisirbare Salze bildend. — Das Silbersalz, $C_{11}H_{11}Ag(N\Theta_2)N\Theta_3$, fällt in weissen Flocken.

Anilide der Itaconsäure.

Itaconanilid, $\left.\begin{array}{l}(C_6H_5)_2\\ C_5H_4\Theta_2\\ H_2\end{array}\right\}N_2$ (Gottlieb, Ann. 77, 282). — Itaconsäure wird mit überschüssigem Anilin etwas über 182° erwärmt und der beim Erkalten krystallinisch erstarrende Rückstand in heissem Weingeist gelöst, woraus er sich beim Erkalten in zu grossen Drusen vereinigten glänzenden Blättchen absetzt. — Farblose, schwach glänzende Blättchen, die sehr locker, anhaftend und weich sind, sich leicht in Aether und kochendem Weingeist, wenig in kaltem Wasser lösen, bei 185° schmelzen, beim Erkalten wieder krystallinisch erstarren und in kleinen Mengen unverändert sublimirbar sind.

Aus der Lösung des Itaconanilids in einer Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure fällt Wasser ein blassgelbes Pulver, welches fünffach nitrirtes Itaconanilid, $C_{17}H_{11}(N\Theta_2)_5N_2\Theta_2$, ist; es ist amorph, abfärbend, unlöslich in Weingeist und Wasser und liefert beim Kochen mit Alkalien kein Dinitranilin.

Itaconanilsäure, $\left.\begin{array}{l}H\\ C_6H_5\end{array}\right\}N \atop \left.\begin{array}{l}C_5H_4\Theta_2\\ H\end{array}\right\}\Theta$. — Ueberschüssige Itaconsäure wird mit Anilin vermischt und die zur Trockne gebrachte Lösung etwas über 100° erhitzt; die Lösung des Rückstandes in heissem Wasser setzt Krystalle der Itaconanilsäure ab. — Spröde, farblose, breite, glänzende Nadeln, in Alkohol leichter löslich als in Wasser, bei 189° schmelzend und schon bei dieser Temperatur aber vollständiger bei 260° in Citraconanil, Citraconsäure, Itaconanilid und Itaconsäure zerfallend. — Die Salze der Itaconanilsäure werden beim Kochen ihrer Lösungen nur wenig verändert. — Das Silbersalz, $C_{11}H_{10}AgN\Theta_3$, ist ein krystallinischer Niederschlag, der aus heissem Wasser in breiten, glänzenden Nadeln krystallisirt.

Anilide der Citraconsäure.

Citraconanil, $\left.\begin{array}{l}C_6H_5\\ C_5H_4\Theta_2\end{array}\right\}N$ (Gottlieb, Ann. 77, 277). — Citraconsäureanhydrid mit Anilin zusammengebracht erwärmt sich und bildet diese Verbindung, die auch beim Kochen einer Citraconsäurelösung oder einer Lösung von saurem citraconsaurem Ammonium mit Anilin entsteht. Itaconanilsäure liefert bei 260° Citraconanil und bei Destillation von mesaconsaurem Anilin bei 240° geht Citraconanil über. Es wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt. — Farblose, feine Nadeln, bei 96° und in kochendem Wasser schmelzend, bei langsamem Erhitzen über 100° unverändert sublimirend und dabei schwachen Rosengeruch verbreitend; sie sind wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether und in concentrirter Schwefelsäure löslich und werden aus letzterer durch Wasser unverändert gefällt. Eine Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure verwandelt das Citraconanil in Citracondinitranil.

Jodanil liefert beim Kochen mit Wasser und Jodanilin Citracojodanil $\left.\begin{matrix}C_6H_4J\\C_5H_4O_2\end{matrix}\right\}N$, das aus heissem Wasser in schwach gelblichen, feinen Nadeln anschiesst, sich leicht in Weingeist löst und sich beim Schmelzen theilweise unter Entwickelung von Joddämpfen zersetzt, theilweise unverändert sublimirt.

Aethylanilin bildet beim Kochen mit Citraconsäurelösung kein Anil.

Citracondinitranil, $\left.\begin{matrix}C_6H_3(NO_2)_2\\C_5H_4O_2\end{matrix}\right\}N$ (Gottlieb, Ann. 85, 17). — Citraconanil wird in ein kalt gehaltenes Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure in kleinen Portionen eingetragen, die Lösung in Eiswasser gegossen und der harzige Niederschlag aus Weingeist mit Thierkohle umkrystallisirt. — Das Citracondinitranil bildet farblose, concentrisch vereinigte, feine Nadeln, die leicht in Alkohol, wenig in Wasser löslich sind und beim Erhitzen schmelzen und leicht verpuffen. Säuren scheinen ohne Einwirkung darauf zu sein. — Kohlensaure Alkalien bilden zuerst Citracondinitranilsäure und scheiden dann Dinitranilin (§. 399) ab.

Citraconanilsäure, $\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\C_6H_5\\C_5H_4O_2\end{matrix}\right\}N\\\left.H\right\}O\end{matrix}\right.$ (Gottlieb, Ann. 77, 280). — Citraconanil wird mit verdünntem Ammoniak eine Viertelstunde gekocht, die Flüssigkeit nach dem Erkalten mit überschüssiger Essigsäure versetzt und der aus Citraconanil und Citraconanilsäure bestehende Niederschlag in einem heissen Gemisch von Alkohol und Aether gelöst, woraus beim Erkalten zuerst die Anilsäure anschiesst. — Kleine, schwere, glänzende Krystalle, die über 100° schmelzen und in Wasser und Citraconanil zerfallen, beim Kochen mit Wasser sich zersetzen und mit Basen leicht citraconsaure Salze bilden; so wird der mit salpetersaurem Silber aus der mit Ammoniak neutralisirten Citraconanilsäure erhaltene Niederschlag beim Kochen mit Wasser unter Bildung von citraconsaurem Silber zerlegt und beim Erwärmen der Säure mit Wasser und kohlensaurem Barium entsteht nur citraconsaures Barium.

Citracondinitranilsäure, $\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\C_6H_3(NO_2)_2\\C_5H_4O_2\end{matrix}\right\}N\\\left.H\right\}O\end{matrix}\right.$ (Gottlieb, Ann. 85, 24). — Man kocht Citracondinitranilsäure mit Sodalösung und fällt aus der nach dem Erkalten vom Dinitranilin abgegossenen Flüssigkeit mit Salzsäure die Citracondinitranilsäure, welche beim Umkrystallisiren aus Weingeist in breiten, fast farblosen Nadeln anschiesst. — Das Silbersalz ist ein aus blassgelben Schuppen bestehender Niederschlag.

Citraconnitrophenylendiamid, $\left.\begin{matrix}C_6H_3''(NO_2)\\C_5H_4O_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$ (Gottlieb, Ann. 85, 36). — Nitrophenylendiamin wird in wässriger Citraconsäure gelöst und im Wasserbade eingedampft; die abgeschiedene Masse wird mit Wasser und verdünntem Ammoniak gewaschen und aus heissem Weingeist umkrystallisirt. — Feine, schwefelgelbe Nadeln, die sich kaum in Wasser, leicht in Alkohol und Aether lösen, beim Erhitzen schmelzen und sich etwas über dem Schmelzpunkt rasch zersetzen. Sie werden von heissem Ammoniak gelöst und Säuren scheinen sie aus der Lösung wieder unverändert zu fällen.

Bichlorchinoylpentaphenylamid, $C_{42}H_{31}Cl_4N_5O_4$ (?)

$$\left[\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_5\\(C_6Cl_2''O_2)_2H\\H_5\end{matrix}\right\}N_5\right]$$

(Hesse, Ann. 114, 306). — Chloranil löst sich unter Wärmeentwickelung in wasserfreiem Anilin und beim Erkalten scheidet sich diese Verbindung in braunen

Krystallen ab. In geringer Menge entstehen sie auch aus Chloranil und weingeistigem Anilin:

$$2\,C_6Cl_4\Theta_2 + 5\,C_6H_7N = C_{42}H_{31}Cl_4N_5\Theta_4 + 4\,HCl.$$

Aus Benzin krystallisirt es in braunschwarzen Krystallen, ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Salzsäure, kohlensauren und kaustischen Alkalien, löst sich in heisser Essigsäure, weingeistigem Kali und mit indigblauer Farbe in concentrirter Schwefelsäure, aus welcher es durch die Feuchtigkeit der Luft wieder abgeschieden wird. Beim Erhitzen schmilzt es und sublimirt fast vollständig.

Anilide der dreibasischen Säuren.

§. 409.

Anilide der Citronensäure.

Citranilid, $\left.\begin{matrix}\overset{'''}{C_6H_5}\Theta_4\\(C_6H_5)_3\\H_3\end{matrix}\right\}N_3$ (Pebal, Ann. 82, 86). — Citronensäure wird mit Anilin in geringem Ueberschuss einige Zeit auf 140° bis 150° erhitzt, der braunrothe Rückstand mit Wasser ausgekocht und das darin Unlösliche aus heissem, starkem Weingeist unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt; es setzen sich dünne, über Schwefelsäure nicht verwitternde Prismen ab, welche Citranilid, und sechsseitige Tafeln sowie über Schwefelsäure verwitternde Prismen, welche Citrobianil sind. — Das Citranilid krystallisirt in farblosen, flachen Prismen, die meistens concentrisch gruppirt sind, löst sich nicht in Wasser, schwierig in kochendem Weingeist und wird beim Kochen mit starkem Ammoniak oder Kalilauge von 1,27 spec. Gew. nicht verändert.

Citrobianil, $\left.\begin{matrix}\overset{'''}{C_6H_5}\Theta_4\\(C_6H_5)_2H\end{matrix}\right\}N_2$ (vergl. Citranilid). — Sechsseitige Blättchen oder Tafeln, schwer in Wasser, leicht in kochendem Weingeist löslich und beim Kochen mit Ammoniakflüssigkeit in die Anilsäure übergehend. — Die bei Darstellung des Citranilids sich bildenden Prismen, die über Schwefelsäure verwittern, besitzen die Zusammensetzung des Citrobianils.

Citrobianilsäure, $\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H_2\\(C_6H_5)_2\end{matrix}\right\}N_2\\ \overset{'''}{C_6H_5}\Theta_4\\ \left.H\right\}\Theta\end{matrix}$. — Citrobianil wird bis zur Lösung mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit gekocht, mit Salzsäure die Citrobianilsäure gefällt und der käsige Niederschlag aus Weingeist umkrystallisirt. — Weiche, seideglänzende Nadeln, wenig in Wasser, leicht in Weingeist löslich und bei ungefähr 153° schmelzend und unter Wasserverlust in das Anil übergehend. — Citrobianilsaures Silber, $C_{18}H_{17}AgN_2\Theta_5$, ist ein weisser Niederschlag.

Citranilsäure, $\begin{matrix}\left.C_6H_5\right\}N\\ \overset{'''}{C_6H_5}\Theta_4\\ \left.H\right\}\Theta\end{matrix}$. — Einbasisch citronensaures Anilin wird bei 140° bis 150° geschmolzen und der Rückstand aus Wasser mit Thierkohle umkrystallisirt. — Krystallinische Kügelchen oder warzige Krusten, leicht löslich in Wasser und Weingeist. — Citranilsaures Silber, $C_{12}H_{10}AgN\Theta_5$. Eine weingeistige mit Ammoniak neutralisirte Lösung der Säure giebt mit salpetersaurem Silber einen weissen Niederschlag, und die davon filtrirte Flüssigkeit setzt nach einiger Zeit krystallinische Kügelchen des obigen Silbersalzes ab. In der wässrigen mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Citranilsäure bringt salpetersaures Silber einen käsigen Niederschlag von der Zusammensetzung $C_{12}H_{10}AgN\Theta_5, AgH\Theta$ hervor.

Pyridinbasen, $\left.\overset{\prime\prime\prime}{\text{G}_n\text{H}_{2n-5}}\right\}$N.

§. 410. Es ist eine Reihe mit dem Anilin, Toluidin u. s. w. isomerischer Basen von **Anderson** im Knochenöl entdeckt, die sich in der folgenden Tabelle zusammengestellt finden (Ann. 105, 348):

	Formel und Gewicht eines Moleculs.		Siedepunkt (beobachtet).	Specifisches Gewicht bei 0⁰.	Dampfdichte.
Pyridin...........	C_5H_5N	79	116⁰,7	0,9858	2,73
Picolin...........	C_6H_7N	93	135⁰	0,9613	3,22
Lutidin...........	C_7H_9N	107	154⁰,5	0,9467	3,74
Collidin..........	$C_8H_{11}N$	121	180⁰	0,9439	4,19
Parvolin..........	$C_9H_{13}N$	135			4,69

Ihre Darstellung beschreibt **Anderson** (1849, Ann. 70, 32; 80, 44) folgendermassen: Knochenöl — durch Destillation der vom Fett befreiten Knochen in eisernen Gefässen dargestellt — wird destillirt; es geht zuerst Wasser, welches Ammoniak, Blausäure und flüchtige Basen in Lösung hält, und zugleich ein hellgelbes Oel über; später tritt nur flüchtiges Oel ohne Wasser auf. Dieses flüchtige Oel wird in einer Reihe von Gefässen gesammelt, mit verdünnter Schwefelsäure (1 Th. Säure auf 10 Th. Wasser) geschüttelt, die wässrige Flüssigkeit nach Zusatz von Wasser abgehoben und dann nach dem Vermischen mit noch etwas Schwefelsäure destillirt, wobei ein wenig Oel und Pyrrol übergehen, während sich ein Harz ausscheidet. Der Rückstand in der Retorte wird in Porzellanschalen unter häufiger Ersetzung des Wassers eingekocht, vom ausgeschiedenen Harz durch Filtration getrennt und nach dem Sättigen mit einem Alkali destillirt; zuerst gehen Wasser und ein basisches Oel über, das sich anfangs wieder auflöst, später erhält man noch geringe Mengen eines schweren Oels, welches für sich aufgefangen wird; das wässrige Destillat scheidet auf Zusatz von Kali den grössten Theil des Oels ab, welches, da es ein Gemenge mehrerer Basen ist, durch fractionirte Destillation getrennt wird; die kalihaltige Flüssigkeit enthält noch flüchtige Basen — Ammoniak, Methylamin — die bei Destillation derselben übergehen. Das durch Zusatz von Kali abgeschiedene Oel wird der fractionirten Destillation unterworfen, wobei man Sorge trägt, dass die gasförmigen Producte sich in künstlich abgekühlten Röhren und in Wasser condensiren können; die Basen bestehen aus Trimethylamin, Petinin (Butylamin), Amylamin, Pyridin, Picolin, Lutidin, Collidin und Anilin. Durch fractionirte Destillation allein lassen sich die beiden letzten Basen, deren Siedepunkte sehr nahe liegen (180⁰ bis 184⁰), nicht von einander scheiden, man muss den über 170⁰ siedenden Theil des Oels mit concentrirter Salpetersäure kochen, welche das Anilin zerstört, das Collidin aber nicht angreift und welches man mit Kali aus der salpetersauren Lösung wieder abscheidet. — Von diesen flüchtigen Basen sind nur geringe Mengen, kaum 1 Proc., im Knochenöl enthalten und **Anderson** musste, um hinreichendes Material zur Untersuchung zu bekommen, über 1000 Pfund Kochenöl verarbeiten.

Wie früher gezeigt wurde, sind die Anilinbasen Amidbasen, diese isomerischen Pyridinbasen sind dagegen Nitrilbasen und sie gehen sehr leicht mit den Alkoholjodüren, z. B. Jodäthyl in die Jodüre nicht flüchtiger Ammoniumbasen über. Die Formeln der Pyridinbasen müssen vorläufig $N\{C_5H_5$, $N\{C_6H_7$ u. s. w. geschrieben werden; man kann noch

nicht entscheiden, ob C_5H_5 ein einziges dreiatomiges Radical ist, welches an die Stelle der 3 At. H im Typus $N\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.$ getreten ist, oder ob es aus mehreren Radicalen besteht (Ann. 94, 358).

Gegen oxydirende Substanzen sind diese Basen sehr indifferent: Sie färben sich nicht an der Luft, können mit Salpetersäure oder Chromsäure ohne Zersetzung zu erleiden gekocht werden und die salpetersauren Salze lassen sich unverändert überdestilliren. — Die Platinsalze werden bei mehrtägigem Sieden mit Wasser zerlegt, indem Salzsäure austritt und die salzsaure Verbindung einer Platinbase entsteht (Ann. 96, 199).

§. 411. Pyridin, $N\{C_5H_5$. — Farblose, ölartige Flüssigkeit, von scharfem Geruch, vollständig löslich in Wasser, bei 116°,7 siedend und bei 0° das spec. Gew. 0,9858 besitzend. Es fällt Zink-, Eisen-, Mangan- und Aluminiumsalze in der Kälte, Nickelsalze erst in der Hitze und giebt mit Kupfersalzen einen blassblauen Niederschlag, der im Ueberschuss des Fällungsmittels mit blauer Farbe löslich ist. — Salzsaures Pyridin bleibt beim Verdunsten seiner Lösung im Wasserbade als Syrup, der beim Erkalten krystallinisch erstarrt; die Krystalle zerfliessen an der Luft, lösen sich leicht in Alkohol, nicht in Aether und sublimiren in höherer Temperatur unverändert. Platinchlorid bringt in der Lösung einen gelben Niederschlag, $C_5H_5N, HCl, PtCl_2$, hervor, der sich aus heisser wässriger Lösung in goldgelben Schuppen absetzt. Mehrere Tage mit Wasser gekocht scheidet er ein gelbes Krystallpulver ab, $C_5H_3PtN, 2HCl$ zusammengesetzt, das sich nach der Gleichung:

$$C_5H_5N, HCl, PtCl_2 = C_5H_3PtN, 2HCl + HCl$$

bildet; Zusatz geringer Mengen Pyridin zum Platindoppelsalz beschleunigt die Bildung der Verbindung. — Das Platinopyridin, C_5H_3PtN, kann aus der salzsauren Verbindung nicht mit Alkalien abgeschieden werden, aber beim Kochen mit Silbersalzen entstehen Salze dieser Basis. — Kocht man das Pyridin-Platinchlorid mit überschüssigem Pyridin, so wird eine dunkle Lösung erhalten, die nach dem Verdunsten im Wasserbade auf Zusatz von Wasser einen krystallinischen Rückstand lässt, der C_5H_4PtN, HCl zusammengesetzt ist.

Das Pyridin wird in eine Masse farbloser, strahliger Krystalle verwandelt, wenn es rasch auf die Wandungen eines grossen mit Chlorgas gefüllten Ballons vertheilt wird; Wasser entzieht derselben salzsaures Pyridin und lässt ein weisses amorphes Pulver ungelöst, wahrscheinlich $C_5H_2Cl_3N, HCl$. — Bromwasser fällt aus einer Pyridinlösung eine harzige Substanz, deren Zusammensetzung noch unbekannt ist. — Beim Eindampfen mit Jodtinctur wird das Pyridin in jodwasserstoffsaures Salz und eine geringe Quantität brauner, leicht zersetzbarer Krystalle verwandelt (Ann. 105, 339).

Jodäthyl verwandelt das Pyridin bei gelindem Erwärmen in jodwasserstoffsaures Aethylpyridin, $N(C_5H_5)(C_4H_5)J$, das in silberglänzenden, in Wasser, Weingeist und Aether leicht löslichen Tafeln krystallisirt. Silberoxyd fällt Jodsilber aus dem Salze und es bleibt eine alkalische Lösung, die sich beim Verdunsten in der Wärme oder im leeren Raume zersetzt; sie zeigt die Reactionen des Aethylpicolins.

Picolin, $N\{C_6H_7$. — Diese Base ist ausser im Knochenöl auch von Anderson im Steinkohlentheer (Ann. 60, 86) gefunden, aus dem man sie zugleich mit Anilin und Leucolin abscheidet und von diesem durch fractionirte Destillation trennt. Das Picolin ist ein farbloses Oel, siedet bei 135°, besitzt bei 0° das spec. Gew. 0,9613, löst sich in Wasser in allen Verhältnissen und bläut geröthetes Lackmuspapier. Mit Chlorkalk giebt es keine violette Färbung. — Salzsaures Picolin krystallisirt in prismatischen Krystallen, die zerfliesslich sind und in höherer Temperatur sublimiren. Die mit Platinchlorid vermischte Lösung liefert beim Verdunsten gelbe Nadeln, $C_6H_7N,HCl,PtCl_2$, die schon in 4 Th. kochendem Wasser löslich sind. Beim Kochen mit Wasser zersetzt es sich wie das entsprechende Pyridinsalz und bildet eine schwer lösliche in Körnern krystallisirende Verbindung, $C_6H_5PtN,2HCl$. Die Umsetzung erfolgt erst nach 8 bis 10 Tagen, wenn das Picolinsalz mit reinem Wasser, schon in einigen Stunden, wenn es unter Zusatz von wenig Picolin gekocht wird.

Wird überschüssiges Picolin in reines Chlorgas gegossen, so verwandelt es sich in eine krystallinische Masse, die bei Behandlung mit Wasser ein weisses, amorphes Pulver, $C_6H_4Cl_3N,HCl$, hinterlässt; es ist löslich in Weingeist und zersetzt sich beim Kochen der Lösung, wobei zuerst ein Geruch nach Chloräthyl, später ein stechender Geruch auftritt; es löst sich nicht in verdünnten Säuren und wird von Kali zersetzt.

Das Picolin wird bei mehrtägigem Kochen mit Natrium in eine harte, harzige Masse verwandelt, die in Wasser gebracht zu einem zähen Oele zerfliesst. Bei der Destillation dieses Products geht zuerst Picolin, später ein in Wasser unlösliches Oel über, das im Wasserstoffstrom zwischen 193° und 204° überdestillirt werden kann. Es hat dieselbe Zusammensetzung wie das Picolin und ist Parapicolin genannt. Seine Eigenschaften sind: Blassgelbes, dickes Oel von empyreumatischem Geruch, löslich in Alkohol und Aether, siedet zwischen 260° und 315° unter theilweiser Zersetzung, besitzt das spec. Gew. 1,077, bildet mit Säuren Salze, die meistens nicht krystallisiren, und mit Platinchlorid ein unlösliches gelbes Pulver, $C_6H_7N,HCl,PtCl_2$ zusammengesetzt (Ann. 105, 343).

Lutidin, $N\{C_7H_9$. — Es ist ein zugleich stechend und aromatisch riechendes Oel, das sich nur langsam in Wasser löst und sich in gelinder Wärme sogleich wieder aus der Lösung abscheidet; der Siedepunkt ist 154°,5, das spec. Gew. bei 0° ist 0,9467. — Das Platinsalz, $C_7H_9N,HCl,PtCl_2$, krystallisirt in unregelmässigen Tafeln, die leicht löslich in Wasser sind (Ann. 80, 57).

Collidin, $N\{C_8H_{11}$. — Dieses Alkaloid ist ein farbloses Oel, löst sich kaum in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, siedet bei 180° und besitzt das spec. Gew. 0,9439 bei 0°. Die Salze sind meistens leicht löslich und zerfliesslich. — Das Platinsalz, $C_8H_{11}N,HCl,PtCl_2$, krystallisirt in Prismen oder Nadeln und löst sich leicht in Wasser, nicht in Alkohol oder Aether. — Mit Jodäthyl bildet es Aethylcollidinjodür (Ann. 94, 360).

Parvolin, $N\{C_9H_{13}$, von Williams (Jahresber. 1854, 495) in den Destillationsproducten der bituminösen Schiefer von Dorsetshire entdeckt, ist noch nicht beschrieben.

Alkohole, $\left.\begin{matrix}C_nH_{2n-7}\\H\end{matrix}\right\}O$.

§. 412.

	Formel und Gewicht eines Moleküls.	Siedepunkt.	Spec. Gew.	Spec. Gew. d. Dampfes (berechnet).	Spec. Vol. (berechnet).
Benzylalkohol	$\left.\begin{matrix}C_7H_7\\H\end{matrix}\right\}O$ 108	207°	1,0628 bei 0°	3,74	128,8
Cuminalkohol	$\left.\begin{matrix}C_{10}H_{13}\\H\end{matrix}\right\}O$ 150	243° (corrigirt 270° ?)		5,19	194,8

Diese Alkohole sind isomerisch mit den §. 386 u. f. beschriebenen, weichen aber in ihren Eigenschaften bedeutend von ihnen ab.

Sie sind bis jetzt nur aus den Aldehyden der aromatischen Säuren bei Behandlung mit weingeistigem Kali erhalten, z. B.:

$$2C_7H_6O + KHO = C_7H_8O + C_7H_5KO_2;$$

Benz-aldehyd. Benzyl-alkohol. Benzoesaures Kalium.

oder aus den Chlorüren der Kohlenwasserstoffe, C_nH_{2n-6}, z. B.:

$$C_7H_7Cl + C_2H_3KO_2 = KCl + C_2H_3(C_7H_7)O_2.$$

Chlor-toluol. Essigsaures Kalium. Essigsäure-Benzyläther.

Diese letzte Reaction macht es sehr wahrscheinlich, dass die Kohlenwasserstoffe Toluol und seine Homologen sich zu diesen Alkoholen verhalten, wie Aethylwasserstoff zum Weingeist. Es lassen sich auch aus den Alkoholen die Kohlenwasserstoffe durch Einwirkung einer concentrirten Lösung von weingeistigem Kalium gewinnen:

$$3C_7H_8O + KHO = C_7H_5KO_2 + 2C_7H_8 + 2H_2O.$$

Benzyl-alkohol. Benzoesaures Kalium. Toluol.

Bei der Oxydation liefern diese Alkohole Aldehyde und Säuren, der Benzylalkohol z. B. Benzaldehyd und Benzoesäure, zu diesen Säuren stehen sie daher in demselben Verhältniss, wie der Weingeist zur Essigsäure.

Von concentrirter Schwefelsäure, Chlorzink u. s. w. werden sie verharzt und nicht in den Aether verwandelt, der aber beim Erhitzen mit Borsäure entsteht. — Von den zusammengesetzten Aethern sind wenige untersucht, die man beim Zusammenbringen mit dem Säurechlorür (z. B. mit Benzoylchlorür) oder mit der Säure und Schwefelsäure (z. B. mit Essigsäure und Schwefelsäure) erhält. — Mit Chlorwasserstoff entsteht das Chlorür des Alkohols und dieses giebt mit weingeistigem Ammoniak Amid-, Imid- und Nitrilbasen.

§. 413. Benzylalkohol, $\left.\begin{matrix}\Theta_7 H_7 \\ H\end{matrix}\right\}\Theta$. — Von Cannizzaro 1853 (Ann. 88, 129; 90, 252; 92, 113. Jahresber. 1855, 621; 1856, 581) entdeckt. — 1 Vol. gereinigtes Bittermandelöl wird mit 3 Vol. Weingeist und 5 bis 6 Vol. gesättigter weingeistiger Kalilösung vermischt; es tritt Erwärmung und Ausscheidung von benzoesaurem Kalium ein, welches man durch Zusatz von Wasser löst, darauf den Weingeist abdestillirt und zum Rückstande Wasser bis zur Trübung mischt. Beim Schütteln mit Aether löst sich der Benzalkohol in diesem auf und bleibt beim Verdunsten der ätherischen Lösung im Wasserbade als Oel zurück, das mit Kalihydrat entwässert und rectificirt wird. — Chlortoluol, durch Destillation des Toluols im Chlorgasstrome dargestellt, lässt man mehrere Stunden mit einer concentrirten weingeistigen Lösung von essigsaurem Kalium sieden, filtrirt vom ausgeschiedenen Chlorkalium, entfernt aus dem Filtrat durch Destillation den Weingeist und rectificirt die sich dann erhebende Oelschicht für sich. Bei 210° geht Essigsäure-Benzyläther über, den man mit weingeistiger Kalilösung anhaltend kocht, den Weingeist dann im Wasserbade abdestillirt und die sich erhebende Oelschicht rectificirt, welche bei 207° siedenden Benzylalkohol liefert. — Stark lichtbrechendes, farbloses Oel, von schwachem, angenehmem Geruch, das bei 0° das spec. Gew. 1,0628 besitzt und bei 207° siedet. — Wird der Dampf des Benzylalkohols über rothglühenden Platinschwamm geleitet, so entstehen verschiedene Producte, unter welchen Benzol und eine krystallisirende Verbindung nachgewiesen sind. — Gewöhnliche Salpetersäure verwandelt ihn in Benzaldehyd, Chromsäure in Benzoesäure. — In Berührung mit concentrirter Schwefelsäure, beim Erwärmen mit Chlorzink oder Phosphorsäureanhydrid und beim Behandeln mit Fluorbor (Fluorsilicium wirkt nicht ein) bildet sich eine harzartige Substanz, die mit verdünnter Kalilauge, Wasser, Alkohol und Aether gewaschen, bei 170° getrocknet und in Schwefelkohlenstoff oder Chloroform gelöst wird, woraus sie sich beim Verdunsten wieder abscheidet; nach dem Schmelzen ist sie amorph, durchscheinend, bernsteingelb, löst sich nicht in Wasser und Weingeist, wenig in Aether, leicht in Terpentinöl, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, schmilzt beim Erwärmen und zersetzt sich in höherer Temperatur; die Zusammensetzung ist $\Theta_7 H_6$ oder ein Vielfaches.

Beim Einleiten von Chlorwasserstoff entsteht Benzylchlorür (Chlortoluol); fügt man zu einer Lösung von Benzylalkohol in Schwefelkohlenstoff allmälig Jod, so bleibt nach Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs ausser Jodphosphor eine die Augen stark reizende Flüssigkeit, wahrscheinlich Benzyljodür (Jodtoluol), $\Theta_7 H_7 J$.

Der Benzylalkohol zerlegt sich bei der Destillation mit concentrirter weingeistiger Kalilauge in Benzoesäure, Wasser und Toluol.

Benzyläther, $\left.\begin{matrix}\Theta_7 H_7 \\ \Theta_7 H_7\end{matrix}\right\}\Theta$. — Benzylalkohol wird mit gepulverter wasserfreier Borsäure zum Teige angerührt und einige Stunden im verschlossenen Gefässe auf 120° bis 126° erhitzt (in höherer Temperatur bildet sich das harzige Product $x\,\Theta_7 H_6$); die braune harte Masse wird mit heissem Wasser und Soda behandelt, das aufschwimmende Oel abgehoben und destillirt, wobei zwischen 300° bis 315° der Benzyläther übergeht. — Farbloses, unter gewissen Richtungen betrachtet indigblau erscheinendes Oel, das bei 300° bis 315° siedet. In einem verschlossenen Rohr etwas über 315° erhitzt wird

es bernsteingelb und in wenig Harz, $x\,C_7H_6$, Benzaldehyd und ein leichtes Oel, wahrscheinlich Toluol, zerlegt:

$$(C_{14}H_{14}O = C_7H_6O + C_7H_8).$$

Benzyläther. Benzaldehyd. Toluol.

Von Schwefelsäure und Phosphorsäure wird es wie der Benzylalkohol verharzt.

Aethyl-Benzyläther, $\left.\begin{matrix}C_7H_7\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$. — Benzchlorür wird anhaltend mit weingeistigem Kali gekocht, die vom ausgeschiedenen Chlorkalium getrennte und mit Wasser vermischte Flüssigkeit eingedampft und das sich erhebende Oel destillirt, mit Chlorcalcium entwässert und rectificirt. — Farblose, leicht bewegliche, angenehm riechende Flüssigkeit, leichter als Wasser und bei 185° siedend.

Essigsäure-Benzyläther, $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_7H_7\end{matrix}\right\}O$. — Eine Auflösung des Benzylalkohols in Essigsäure wird mit einer Mischung von Essigsäure und Schwefelsäure vermischt, worauf sich der Essigsäure-Benzyläther als aufschwimmendes Oel abscheidet. Darstellung aus Benzylchlorür siehe oben. — Farbloses, angenehm aromatisch riechendes Oel, schwerer als Wasser und bei 210° siedend.

Benzoesäure-Benzyläther, $\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\C_7H_7\end{matrix}\right\}O$. — Benzoylchlorür oder Benzoesäureanhydrid destillirt man mit Benzylalkohol. — Schneeweisse Nadeln, die bei 20° zu einem farblosen Oel schmelzen, das lange flüssig bleibt und erst in einer Kältemischung wieder erstarrt.

Zimmtsäure-Benzyläther, $\left.\begin{matrix}C_9H_7O\\C_7H_7\end{matrix}\right\}O$ (Plantamour, Ann. 27, 329; 30, 341. Frémy, Ann. 30, 328. Scharling, Ann. 74, 230; 97, 168). — Er findet sich im Perubalsam und Tolubalsam und wurde zuerst für eine eigenthümliche Verbindung, Cinnameïn, gehalten, von Kraut (Ann. 107, 208) als Zimmtsäure-Benzyläther erkannt. — Perubalsam wird mit Sodalösung gekocht, das gebildete zimmtsaure Natrium durch Waschen mit Wasser entfernt, worauf sich der Rückstand in Harz und ein Oel scheidet. Letzteres wird im Oelbade auf 170° erwärmt und mit auf 170° erwärmtem Wasserdampf überdestillirt; das milchige Destillat enthält den Zimmtsäure-Benzyläther, den man durch längeres Stehen in der Wärme über Chlorcalcium trocknet. — Farbloses, stark lichtbrechendes Oel, schwach und angenehm riechend, von 1,09 spec. Gew. und unzersetzt (nach Einigen unter Zersetzung) destillirend (der Siedepunkt ist bei 305° oder 340° bis 350° angegeben). Mit Salpetersäure oder Bleisuperoxyd entsteht Benzaldehyd und ein gelbes Harz; von sehr concentrirter Kalilauge oder weingeistigem Kali wird der Aether in Benzylalkohol und zimmtsaures Kalium zerlegt, zuweilen geht die Zersetzung bis zur Bildung des Toluols aus dem Benzylalkohol.

Benzylchlorür, $\left.\begin{matrix}C_7H_7\\Cl\end{matrix}\right\}$. — Chlorwasserstoff wird in Benzylalkohol geleitet, und das sich erhebende Oel rectificirt. — Toluol wird mehreremal in

trocknem Chlorgase destillirt, das Product mit Kali und Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium entwässert und rectificirt. — Es findet sich unter den Destillationsproducten des salzsauren Hydrobenzamids (Kühn). — Stark lichtbrechende, heftig riechende Flüssigkeit, von 1,115 spec. Gew. und bei 175° bis 176° siedend.

Von weingeistigem Kali wird das Benzylchlorür in Chlorkalium und Aethyl-Benzyläther, von essigsaurem Kalium in Chlorkalium und Essigsäure-Benzyläther zerlegt. — Bei anhaltendem Kochen mit weingeistigem Cyankalium entsteht Benzylcyanür (Cyantoluol), das beim Kochen mit Kalilauge in Ammoniak und Toluylsäure zerfällt. Mit weingeistigem Ammoniak bildet sich Tribenzylamin.

Tribenzylamin, $\left.\begin{matrix}C_7H_7\\C_7H_7\\C_7H_7\end{matrix}\right\}N$. — Benzylchlorür erhitzt man mit weingeistigem Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr auf 100°, leitet in die erkaltete Flüssigkeit Ammoniakgas, löst den sich bildenden Niederschlag in Aether und lässt die ätherische Lösung verdunsten. — Glänzende Blättchen, wenig in Wasser und kaltem Alkohol, leichter in kochendem Alkohol und noch mehr in Aether löslich; die Lösung reagirt alkalisch. Das Tribenzylamin schmilzt bei 91°,3, wird über 360° theilweise verflüchtigt, theilweise zersetzt und bildet mit Salzsäure ein in kaltem Wasser wenig lösliches, aus heissem Wasser in Nadeln krystallisirendes Salz, das mit Platinchlorid eine in orangefarbenen Krystallen sich ausscheidende Verbindung, $C_{21}H_{21}N, HCl, PtCl_2$, bildet.

Cuminalkohol, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{13}\\H\end{matrix}\right\}O$ (Kraut, Ann. 92, 66). — Man kocht 1 Vol. Cuminaldehyd mit 2 Vol. weingeistigem Kali eine Stunde, destillirt nach Zusatz von vielem Wasser, schüttelt das mit den Wasserdämpfen übergegangene Oel mit sehr verdünntem saurem schwefligsaurem Natrium, wäscht mit Wasser und rectificirt nach dem Trocknen über Chlorcalcium; es geht zuerst Cymen, später, zwischen 240° bis 250°, Cuminalkohol über. — Farbloses, schwach und angenehm gewürzhaft riechendes Oel, bei 243° siedend (corrigirt wahrscheinlich bei 270°), nicht in Wasser, in jedem Verhältniss in Alkohol und Aether löslich. — Der Cuminalkohol wird von Salpetersäure zu Cuminsäure oxydirt, von concentrirter Schwefelsäure verharzt, bei anhaltendem Kochen mit weingeistigem Kali in Cuminsäure, Cymol und Wasser zerlegt und löst Kalium unter Wasserstoffentwickelung, damit beim Erwärmen eine gelbe, körnige Masse bildend, welche mit Wasser in Kali und Cuminalkohol zerfällt.

Beim Erwärmen des Cuminalkohols oder seiner Kaliumverbindung mit Benzoylchlorür entsteht eine butterartige, undeutlich krystallinische, nicht unzersetzt destillirbare Masse, wahrscheinlich Benzoesäure-Cumyläther; sie wird von Kalilauge schon in der Kälte und auch von Wasser rasch zerlegt.

Beim Erhitzen des Cuminchlorürs mit weingeistigem Ammoniak auf 100° bilden sich Cuminamin, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{13}\\H\\H\end{matrix}\right\}N$, Bicuminamin,

$\left.\begin{matrix}C_{10}H_{13}\\C_{10}H_{13}\\H\end{matrix}\right\}N$, und Tricuminamin, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{13}\\C_{10}H_{13}\\C_{10}H_{13}\end{matrix}\right\}N$ (Rossi, Ann., Supplementbd. 1861, 139).

Die erkaltete Lösung wird vom ausgeschiedenen Salmiak abfiltrirt, im Wasserbade verdunstet und der Rückstand mit Aether ausgezogen, welcher salzsaures Cuminamin und Bicuminamin ungelöst lässt, während sich freies Tricuminamin auflöst; letzteres ist auch zum Theil in dem abgeschiedenen Salmiak enthalten und kann demselben mit Aether entzogen werden. Die salzsauren Verbindungen des Cuminamins und Bicuminamins werden in heissem Wasser gelöst, aus welcher Lösung sich beim Erkalten das salzsaure Bicuminamin in Nadeln abscheidet, während das salzsaure Cuminamin beim Verdunsten der Mutterlauge in perlmutterglänzenden Blättchen herauskrystallisirt.

Cuminamin, $C_{10}H_{15}N$. — Farbloses Oel, das in einer Kältemischung nicht erstarrt, bei 280° unter theilweiser Zersetzung siedet, alkalisch reagirt, fast unlöslich im Wasser, löslich in siedendem Alkohol und Aether ist, Kohlensäure aus der Luft absorbirt, mit Salzsäure eine in Wasser und Alkohol lösliche und in Blättern krystallisirende Verbindung eingeht und mit Platinchlorid ein aus heissem Wasser in orangegelben Blättchen anschiessendes Salz bildet.

Bicuminamin, $C_{20}H_{27}N$. — Oelige Flüssigkeit, die in einer Kältemischung zähe wird, über 300° unter Zersetzung siedet, sich in Alkohol und Aether, nicht in Wasser löst, mit Salzsäure ein in Nadeln krystallisirendes Salz bildet, das sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol löst und mit Platinchlorid einen öligen Niederschlag giebt, der aus alkoholischer Lösung in rosenfarbenen Nadeln anschiesst.

Tricuminamin, $C_{30}H_{39}N$. — Weisse, rhombische Blätter, die zwischen 81° und 82° schmelzen und nach dem Erkalten erst wieder durch eine Erschütterung krystallisiren, nicht unzersetzt sieden, sich nicht in Wasser, leicht in Aether und siedendem Alkohol lösen. Die salzsaure Verbindung krystallisirt in weissen kreuzförmig gruppirten Nadeln; das Platinsalz bleibt beim Verdunsten der alkoholischen Lösung als zähe, nicht krystallinische Substanz.

Sycocerylalkohol, $C_{18}H_{30}O$. — Er findet sich nach Warren de la Rue und H. Müller (Ann. 116, 255) als Essigsäureäther in den Ausschwitzungen einer australischen, Ficus rubiginosa benannten Pflanze. Der Essigsäure-Sycocerylâther giebt mit weingeistigem Kali behandelt den Alkohol in schönen, dem Caffein ähnlichen Krystallen. Mit Chromsäure bildet er eine neutrale weisse krystallinische Substanz und einen in abgeplatteten Prismen krystallisirenden Körper, welcher der Aldehyd des Alkohols zu sein scheint. Mit Salpetersäure entsteht eine (der Benzoesäure wahrscheinlich homologe) Säure. Mit Chloracetyl und Chlorbenzoyl bilden sich der Essigsäure- und Benzoesäure-Sycocerylâther. — Essigsäure-Sycocerylâther, $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_{18}H_{29}\end{matrix}\right\}O$, wird dem Harze mit Aether entzogen und ist leicht in schönen Krystallen zu erhalten.

Kohlenwasserstoffe, $\left.\begin{matrix}C_nH_{2n-7}\\H\end{matrix}\right\}$.

§. 414.

	Formel und Gewicht eines Molecüls.		Schmelzpunkt.	Siedepunkt.	Specifisches Gewicht.	Spec. Gew. des Dampfes (berechnet).	Spec. Volumen (berechnet).
Benzol	$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}$	78	5,5	80°,8	0,8991 bei 0°	2,70	99
Toluol	$\left.\begin{matrix}C_7H_7\\H\end{matrix}\right\}$	92	unter − 20°	103°,7	0,86 bei 23°	3,18	121
Xylol	$\left.\begin{matrix}C_8H_9\\H\end{matrix}\right\}$	106		126°,2		3,67	143
Cumol	$\left.\begin{matrix}C_9H_{11}\\H\end{matrix}\right\}$	120		148°,4	0,87 bei 13°	4,16	165
Cymol	$\left.\begin{matrix}C_{10}H_{13}\\H\end{matrix}\right\}$	134		170°,7	0,877 bei 0°	4,64	187

Die Siedepunkte sind nach den Bestimmungen von Church (Journ. f. prakt. Chem. 65, 383) angenommen, welche eine Differenz von 22°,2 bis 22°,9 für CH_2 Zusammensetzungsdifferenz ergeben; von verschiedenen Beobachtern sind sehr abweichende Siedepunkte gefunden, z. B. schwanken die des Toluols zwischen 103°,7 und 114°. Vielleicht rühren diese Abweichungen von dem Vorkommen isomerischer Kohlenwasserstoffe her und wie (Church, Ann. 104, 111) ein dem Benzol isomerisches Parabenzol, bei 97°,5 siedend, bekannt ist, so mag auch ein über 103°,7 siedendes Paratoluol vorkommen.

Diese Kohlenwasserstoffe bilden sich bei der zersetzenden trocknen Destillation der meisten organischen Substanzen, z. B. der Steinkohlen, des Holzes; sie finden sich auch in vielen aus der Erde dringenden Oelen (Steinöl, Naphta), z. B. in dem Erdöl aus Burmah (Warren de la Rue und H. Müller, Journ. f. prakt. Chem. 70, 300) und in dem galizischen Steinöl (Pebal, Ann. 115, 19); ferner enthalten einige im Pflanzenreich sich findende flüchtige Oele diese Kohlenwasserstoffe, so kommt z. B. das Cymol im Römischen Kümmelöl und im Thymianöl vor. — Bei der Destillation der aromatischen Säuren, $C_nH_{2n-8}O_2$, mit Kalk zerlegen sich dieselben in Kohlensäure und einen der Kohlenwasserstoffe dieser Gruppe, z. B.:

$$\underset{\text{Benzoesäure.}}{C_7H_6O_2} = CO_2 + \underset{\text{Benzol.}}{C_6H_6}.$$

Diese Bildung entspricht der des Methylwasserstoffs bei Destillation der Essigsäure mit Natronkalk (S. 218). Vielleicht erleiden die zweibasischen Säuren, $C_nH_{2n-8}O_4$, bei gleicher Behandlung eine ähnliche Zersetzung, wenigstens ist sie bei der Phtalsäure beobachtet:

$$\underset{\text{Phtalsäure.}}{C_8H_6O_4} = 2\,CO_2 + \underset{\text{Benzol.}}{C_6H_6}.$$

Der Benzylalkohol und seine Homologen (§. 413) liefern beim Erhitzen mit concentrirtem weingeistigem Kali diese Kohlenwasserstoffe:

$$3\,C_7H_8O + KHO = C_7H_5KO_2 + 2\,C_7H_8 + 2\,H_2O.$$

Benzylalkohol. Benzoesaures Kalium. Toluol.

Aber auch aus den isomerischen mit dem Phenylalkohol homologen Alkoholen lassen sich dieselben darstellen, aus dem Phenylalkohol z. B. scheint mit Phosphorchlorür Benzol zu entstehen.

Oxydirende Substanzen erzeugen aus mehreren Kohlenwasserstoffen dieser Reihe aromatische Säuren, aus dem Cymol entsteht Toluylsäure:

$$C_{10}H_{14} + 9\,O = C_8H_8O_2 + 3\,H_2O + 2\,CO_2;$$

Cymol. Toluylsäure.

aus dem Cumol nach derselben Gleichung Benzoesäure. Ob aus dem Kohlenwasserstoffe mit niedrigerem Kohlenstoffgehalt (Benzol, Toluol, Xylol) die der Benzoesäure homologen Säuren mit weniger als 7 At. C, welche noch unbekannt sind, sich darstellen lassen, müssen spätere Untersuchungen lehren; alle bisher in dieser Richtung angestellten Versuche haben negative Resultate gegeben. — Die Säuren derselben Reihe können auch noch auf anderem Wege aus dem Kohlenwasserstoff gewonnen werden. Aus dem Toluol, C_7H_8, entsteht bei der Destillation im Chlorstrome Chlorbenzyl, C_7H_7Cl, das entweder in Benzylalkohol und dieser in Benzoesäure verwandelt wird oder welches man durch Kochen mit Cyankalium in Benzylcyanür und letzteres durch Kochen mit weingeistigem Kali in Toluylsäure überführt (vergl. §. 413).

Concentrirte Salpetersäure verwandelt die Kohlenwasserstoffe leicht in Nitroverbindungen [z. B. $C_6H_5(NO_2)$], welche fast alle nach Bittermandelöl riechende Flüssigkeiten sind; anhaltendes Kochen mit concentrirter Salpetersäure oder eine Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure bewirkt die Bildung krystallisirender Binitroverbindungen [z. B. $C_6H_4(NO_2)_2$]. Diese Nitroverbindungen dienen wieder zur Darstellung zahlreicher neuer Verbindungen, z. B. der Basen der Anilingruppe, welche bei Behandlung mit reducirenden Substanzen entstehen:

$$C_6H_5(NO_2) + 6\,H = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N + 2\,H_2O.$$

Nitrobenzol. Anilin.

$$C_6H_4(NO_2)_2 + 6\,H = \left.\begin{matrix}C_6H_4(NO_2)\\H\\H\end{matrix}\right\}N + 2\,H_2O.$$

Binitrobenzol. Nitranilin.

Die Nitroverbindungen werden von schwefligsaurem Ammonium in eigenthümliche Säuren (z. B. Bithiobenzolsäure), und von weingeistigem Kali in neutrale, hinsichtlich ihrer Constitution noch nicht zu deutende Verbindungen verwandelt.

Chlor und Brom können sich — wie mit den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n} (§. 154) — direct mit diesen Kohlenwasserstoffen vereinigen, z. B. $C_6H_6Cl_6$ und $C_6H_6Br_6$, und die Verbindungen zerfallen

bei der Destillation mit Alkalien in Chlor- oder Bromwasserstoffsäure und die Producte $Є_6H_3Cl_3$ und $Є_6H_3Br_3$. Ausserdem sind aber noch zahlreiche Chlorsubstitute und Verbindungen derselben mit Chlor bekannt; man stellt sie dar durch Destillation der Kohlenwasserstoffe im Chlorstrom oder durch Einleiten von Chlor im zerstreuten Lichte oder im Sonnenlichte in den Kohlenwasserstoff, oder indem man (Church, Jahresber. 1859, 454) in einem Kolben chromsaures Kalium und Salzsäure bis zur beginnenden Chlorentwickelung erhitzt und dann den Kohlenwasserstoff auf die Oberfläche giesst. Vielleicht gelingt es aus diesen Substituten durch Behandlung mit Silbersalzen oder Natriumalkoholaten zusammengesetzte Aether oder Doppeläther von ein- und mehrsäurigen Alkoholen zu bekommen, bis jetzt ist nur von dem ersten Chlorsubstitut des Toluols, $Є_7H_7Cl$, nachgewiesen, dass es mit dem Benzylchlorür (Cannizzaro) und von dem zweiten Chlorsubstitut des Toluols, $Є_7H_6Cl_2$, dass es mit dem aus Bittermandelöl erhaltenen Chlorbenzol (Beilstein) identisch ist.

Schwefelsäureanhydrid vereinigt sich mit den Kohlenwasserstoffen in mehreren Verhältnissen, wobei auch Abscheidung von Wasser stattfinden kann; die folgenden Gleichungen geben ein Bild dieser Reactionen:

$$1.\quad 2\,Є_6H_6 + S''Θ_2,Θ = \left.\begin{array}{l}Є_6H_5\\ S''Θ_2\\ Є_6H_5\end{array}\right\} + H_2Θ.$$

Benzol. Sulfobenzid (neutrale Verbindung).

$$2.\quad Є_6H_6 + S''Θ_2,Θ = \left.\begin{array}{l}Є_6H_5\\ S''Θ_2\\ H\end{array}\right\} Θ.$$

Benzol. Sulfobenzolsäure (einbasische Säure).

$$3.\quad Є_6H_6 + 2\,S''Θ_2,Θ = \left.\begin{array}{l}Є_6''H_4\\ S''Θ_2\\ S''Θ_2\\ H_2\end{array}\right\} \begin{array}{l}Θ\\ Θ\end{array}.$$

Benzol. Disulfobenzolsäure (zweibasische Säure).

Letztere Säure bildet sich auch unter Kohlensäureentwickelung beim Erhitzen der Sulfobenzoesäure mit Schwefelsäureanhydrid:

$$\left.\begin{array}{l}Є_6''H_4\\ Є''Θ\\ S''Θ_2\\ H_2\end{array}\right\} \begin{array}{l}Θ\\ Θ\end{array} + S''Θ_2,Θ = \left.\begin{array}{l}Є_6''H_4\\ S''Θ_2\\ S''Θ_2\\ H_2\end{array}\right\} \begin{array}{l}Θ\\ Θ\end{array} + ЄΘ_2.$$

Sulfobenzoesäure. Disulfobenzolsäure.

Der Sulfobenzoesäure und Disulfobenzolsäure entsprechende Säuren in der Gruppe der fetten Verbindungen sind die Sulfoessigsäure und Disulfometholsäure (S. 316).

Die Sulfobenzolsäure kann betrachtet werden als Benzoesäure, in welcher $\overset{\prime\prime}{C}O$ durch $\overset{\prime\prime}{S}O$ ersetzt ist:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ \overset{\prime\prime}{C}O \\ H \end{matrix}\right\} O, \qquad \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ \overset{\prime\prime}{S}O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O.$$

Benzoesäure. Sulfobenzolsäure.

Sehr bemerkenswerth für die Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n-6}$ ist der Umstand, dass ihre Derivate bald der Phenylalkoholreihe, bald der Benzylalkoholreihe angehören, dass man also das Toluol z. B. ebenso wohl Cressylwasserstoff, als auch Benzylwasserstoff nennen kann.

§. 415. Benzol, Benzin, $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right\}$. — Es wurde 1825 von Faraday (Schweigg. Journ. 47, 340 und 441) aus der Flüssigkeit abgeschieden, welche sich bei einem Druck von 30 Atmosphären aus dem Oelgase (das beim Durchleiten von fettem Oel durch schwach glühende eiserne Röhren gewonnen wird) absetzt; wird dieses Oel der Destillation unterworfen, so verflüchtigt sich zuerst Butylen (S. 330) und aus dem bei etwa 85° siedenden Rückstand krystallisirt beim Erkalten auf — 18° das Benzol. Es findet sich ferner in den Producten der trocknen Destillation der Steinkohlen (Hofmann, Ann. 55, 200. Mansfield, Ann. 69, 162) und tritt auf, wenn die Dämpfe des Alkohols oder der Essigsäure durch ein rothglühendes mit Bimsteinstücken gefülltes Porzellanrohr geleitet werden (Berthelot, Ann. 81, 108). — Benzoesäure liefert Benzol beim Leiten ihrer Dämpfe durch ein glühendes Rohr oder beim Erhitzen mit überschüssigem Kalk (Mitscherlich, Ann. 9, 39); Phtalsäure mit Kalk erhitzt giebt gleichfalls Benzol (Marignac, Ann. 42, 217) und es findet sich unter den Producten der trocknen Destillation der Chinasäure (Wöhler, Ann. 51, 147).

Leichtes Steinkohlentheeröl — das bei der Destillation des Steinkohlentheers zuerst übergehende und auf Wasser schwimmende Oel — wird mit verdünnter Schwefelsäure, Wasser, verdünnter Potaschelösung und wieder Wasser gewaschen und der fractionirten Destillation unterworfen, indem man von 5° zu 5° die Vorlage wechselt. Die einzelnen auf diese Weise gewonnenen Destillate unterwirft man auf gleiche Weise der fractionirten Destillation und gewinnt so nach zehn Destillationen der ganzen Menge vorzugsweise Producte, deren Siedepunkte zwischen 60° und 70°, 80° und 85°, 110° und 115°, 140° und 145°, 170° und 175° liegen; die zwischen diesen Siedepunkten übergegangenen Flüssigkeiten sind in weit geringerer Menge vorhanden und die über 190° übergehenden, welche viel Naphtalin enthalten, sind noch nicht weiter untersucht.

Das Oel zwischen 60° und 70° siedend tritt in geringer Menge auf, riecht lauchartig und verbindet sich mit concentrirter Schwefelsäure, aus welcher Verbindung Wasser eine feste, aromatisch riechende Substanz abscheidet. Eine ausführliche Untersuchung dieses Oels ist noch nicht ausgeführt.

Das zwischen 80° und 85° (und etwas unter 80° und über 85°) übergegangene Oel besteht grösstentheils aus Benzol; es wird auf — 5° oder darunter

abgekühlt, wobei das Benzol erstarrt und durch Abpressen von den flüssigen fremden Bestandtheilen befreit wird; das wieder geschmolzene Benzol wird noch einige Mal zum Erstarren gebracht und wieder geschmolzen, bis es etwas über 0° fest wird und bei 80° siedet.

Das Oel des leichten Steinkohlentheeröls vom Siedepunkt 110° bis 115° ist grösstentheils Toluol, vom Siedepunkt 140° bis 145° Cumol, vom Siedepunkt 170° bis 175° Cymen (Mansfield l. c.).

Nach Church (Jahresber. 1859, 453) soll man das käufliche Benzol in wenig rauchender Schwefelsäure lösen, die Lösung einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzen, nach dem Abkühlen mit Wasser verdünnen, mit Ammoniak schwach übersättigen, im Wasserbade zur Trockne eindampfen dann dem Rückstand mit Alkohol sulfobenzolsaures Ammonium entziehen und dieses der trocknen Destillation unterwerfen, wobei Benzol übergeht, das nach der Behandlung mit starker Kalilauge und Rectification rein ist.

Man destillirt ein Gemenge von 1 Th. Benzoesäure mit 3 Th. gelöschtem Kalk, hebt das auf dem übergegangenen Wasser schwimmende Oel ab und rectificirt es nach dem Schütteln mit Kali (Mitscherlich l. c.).

Das Benzol ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche eigenthümlich etwas nach bitteren Mandeln riecht, bei 0° krystallisirt, bei 5°,5 wieder schmilzt und bei 80° siedet; das spec. Gew. ist bei 0° = 0,8991. Es löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether und löst selbst Phosphor, Schwefel, Jod, flüchtige und fette Oele, Wachs, Kautschuk, Gutta Percha, mehrere Harze und einige Alkaloide.

Um das Benzol nachzuweisen, z. B. in den Producten der trocknen Destillation organischer Verbindungen, mischt man diese mit etwas rauchender Salpetersäure, setzt zur strohgelb gewordenen Flüssigkeit Wasser, schüttelt dann mit Aether, vermischt die abgegossene ätherische Lösung mit Weingeist und Salzsäure und wirft einige Körnchen Zink hinein, welches das Nitrobenzol in Anilin verwandelt; um letzteres abzuscheiden setzt man Kali hinzu, schüttelt wieder mit Aether, verdunstet von dieser ätherischen Lösung einen Tropfen auf einem Uhrschälchen und versetzt endlich mit einer Chlorkalklösung, worauf bei Anwesenheit des Anilins purpurviolette Wolken erscheinen (Hofmann, Ann. 55, 202).

Das Benzol brennt mit hell glänzender, stark russender Flamme, und Luft, die man durch Benzol leitet und aus einem Brenner ausströmen lässt, brennt nach dem Anzünden wie Leuchtgas. — Chlor und Brom bilden mit dem Benzol im Sonnenlicht Benzolchlorür — $C_6H_6Cl_6$ — oder Benzolbromür — $C_6H_6Br_6$ —, Salpetersäure verwandelt es in Nitrobenzol, bei sehr lang dauerndem Kochen oder beim Erhitzen mit Schwefelsäure und Salpetersäure in Binitrobenzol; concentrirte Schwefelsäure erzeugt Sulfobenzolsäure und Schwefelsäureanhydrid diese Säure zugleich mit Sulfobenzid.

Eine in der Siedhitze gesättigte Lösung von Pikrinsäure in Benzol setzt beim Erkalten hellgelbe, glänzende Krystalle — $C_6H_6,C_6H_3(NO_2)_3O$ — ab, die an der Luft undurchsichtig werden und Benzol verlieren, zwischen 85° und 90° zu einer klaren Flüssigkeit schmelzen, sich ohne Zersetzung in Alkohol und Aether lösen, von Wasser aber zersetzt werden (Fritzsche, Ann. 109, 247).

Benzolchlorür, $C_6H_6Cl_6$ (Mitscherlich, Ann. 16, 172. Peligot, Ann. de Chim. et de Phys. 56, 66. Laurent, Ann. 23, 68). — In eine

grosse etwas Benzin enthaltende Flasche leitet man im Sonnenlichte Chlor, wäscht die nach einiger Zeit gebildeten Krystalle mit wenig Aether und krystallisirt sie aus heissem Weingeist um. — Glänzende Blätter oder Säulen, bei 132° schmelzend und bei 288° unter theilweiser Zersetzung in Salzsäure und Trichlorbenzol destillirend; mit Barythydrat destillirt zerfällt das Benzolchlorür vollständig in Salzsäure und Trichlorbenzol. Es löst sich nicht in Wasser, wenig in kaltem, leicht in heissem Weingeist und auch in Aether. — Das Trichlorbenzol, $C_6H_3Cl_3$, ist ein farbloses, bei 210° siedendes Oel von 1,457 spec. Gew. bei 7°, es löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Benzolbromür, $C_6H_6Br_6$. — Wird wie das Benzolchlorür bei Einwirkung des Broms auf Benzol im Sonnenlicht gewonnen und ist ein weisses Pulver, das aus der ätherischen Lösung in mikroskopischen Säulen anschiesst, sich wenig in Aether und Weingeist löst, beim Erhitzen schmilzt und sich theilweise unzersetzt verflüchtigt. Bei der Destillation mit Barythydrat liefert es Tribrombenzol, $C_6H_3Br_3$, welches leicht schmelzbare, seideglänzende Nadeln bildet, die sich leicht in Weingeist und Aether lösen.

Brombenzol, C_6H_5Br, bildet sich, wenn man Bromdampf zu siedendem Benzol treten lässt. Es ist eine farblose, dem Benzol ähnlich riechende, bei 150° siedende, bei — 20° noch nicht fest werdende Flüssigkeit, auf welche essigsaures Silber bei 200° kaum einwirkt. Mit rauchender Salpetersäure erwärmt liefert sie bei 90° schmelzbare und unzersetzt flüchtige Krystalle von Nitrobrombenzol, $C_6H_4Br(NO_2)$; in rauchender Schwefelsäure löst sie sich und giebt beim Stehen an der Luft zerfliessliche Krystalle von Sulfobrombenzolsäure. — Bibrombenzol, $C_6H_4Br_2$, entsteht bei Einwirkung von überschüssigem Brom auf Brombenzol; es krystallisirt in schönen Prismen, schmilzt bei 89°, destillirt unzersetzt bei 219° und wirkt auf essigsaures Silber sehr langsam ein, wobei vielleicht $\left.\begin{matrix} C_6\overset{''}{H_4} \\ (C_2H_3O)_2 \end{matrix}\right\} O_2$ entsteht (Couper, Ann. 104, 225).

Nitrobenzol, $C_6H_5(NO_2)$. — Es wurde 1834 von Mitscherlich (Ann. 12, 305) aus Benzol mit Salpetersäure dargestellt und bildet sich auch beim Erhitzen der nitrobenzoesauren Salze, sowie bei der Destillation des Harzes, welches beim Eindampfen des Terpentinöls mit Salpetersäure entsteht. — In erwärmte rauchende Salpetersäure trägt man Benzol in kleinen Portionen, verdünnt mit Wasser und wäscht das sich abscheidende Nitrobenzol mit Wasser.

Das Nitrobenzol ist eine gelbliche, nach Bittermandelöl riechende Flüssigkeit, von 1,2002 spec. Gew. bei 0°, die bei + 3° zu Nadeln erstarrt, bei 219° bis 220° siedet, sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist, Aether und erwärmter concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure löst. — Von Chlor und Brom wird es bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändert, aber in Dampfform mit Chlor durch ein heisses Rohr geleitet zersetzt es sich unter Salzsäureentwickelung. Beim Kochen

mit rauchender Salpetersäure verwandelt es sich in Binitrobenzol, beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure wird unter starker Färbung schweflige Säure entwickelt. Reducirende Substanzen — weingeistiges Schwefelammonium, Zink und Salzsäure, Eisenfeile und Essigsäure, arsenige Säure und Kalilauge — verwandeln das Nitrobenzol in Anilin; dasselbe entsteht beim Erhitzen seiner weingeistigen Lösung mit Schwefelkohlenstoff auf 160°. — Schwefligsaures Ammonium scheint es in Thiobenzolsäure zu verwandeln. — Beim Kochen mit weingeistigem Kali entsteht Azoxybenzid, $C_{12}H_{10}N_2O$, bei der Destillation des Nitrobenzols mit dem weingeistigen Kali geht zuletzt Azobenzid, $C_{12}H_{10}N_2$, über; auch der Weingeist erleidet bei dieser Reaction Zersetzung, indem Oxalsäure entsteht.

Binitrobenzol, $C_6H_4(NO_2)_2$. — Es wurde 1842 von Deville (Journ. f. prakt. Chem. 25, 351) bei anhaltendem Kochen des Benzols mit rauchender Salpetersäure gewonnen, später von Muspratt und Hofmann (Ann. 57, 214) aus Benzol und einer Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure erhalten. — Man giesst das Benzol tropfenweise in eine Mischung von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure, so lange es sich noch mit derselben mischt, und erhitzt einige Minuten zum Sieden; beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei, der mit Wasser gewaschen und aus kochendem Alkohol umkrystallisirt wird. — Das Binitrobenzol krystallisirt aus Weingeist in glänzenden langen Nadeln, die bei 85°,5 schmelzen, bei 83°,5 wieder erstarren, aus kochendem Wasser — in dem sie nur wenig löslich sind — in langen biegsamen Nadeln, die bei 88° schmelzen, bei 86° wieder erstarren. — Schwefelammonium oder Eisenfeile und Essigsäure bilden aus ihm Nitranilin, schwefligsaures Ammonium erzeugt Bithiobenzolsäure.

Wird in eine kalt gesättigte alkoholische Lösung des Binitrobenzols ein Zinkblech gestellt und allmälig starke Salzsäure hinzugefügt, so hört die anfangs eintretende Wasserstoffentwickelung bald auf und die Flüssigkeit färbt sich vom Zink aus carminroth; nach vollendeter Einwirkung fällt bei Neutralisation mit einem Alkali dunkel gefärbtes Zinkoxydhydrat, das mit starkem Alkohol ausgezogen wird, worauf man die Lösung eindampft; der Rückstand ist nach dem Waschen mit Wasser, nochmaligem Auflösen in Alkohol und Eindampfen der Lösung eine glänzend schwarze, spröde Substanz, die Nitrosophenylin genannt ist. Sie schmilzt beim Erhitzen und zersetzt sich dann, löst sich schwer in Benzol, leicht mit rother Farbe in Alkohol und Säuren, wird durch Alkalien aus der Lösung in Säuren wieder gefällt und soll die Zusammensetzung $C_6H_6N_2O$ $\left(\left.\begin{matrix}C_6H_4(NO)\\H\\H\end{matrix}\right\}N?\right)$ besitzen; mit Natronkalk erhitzt entweicht aller Stickstoff als Anilin und Ammoniak. Längere Zeit der Einwirkung des Wasserstoffs im Entstehungszustand ausgesetzt wird das Nitrosophenylin zu einer farblosen, sauerstofffreien Substanz (Church und Perkin, Jahresber. 1856, 607).

§. 416. Die aus dem Nitrobenzol bei Behandlung mit weingeistigem Kali entstehenden Verbindungen, Azoxybenzid und Azobenzid, sind noch nicht so weit untersucht, dass sich über ihre Constitution mit Sicherheit etwas feststellen liesse, auch stehen sie bis jetzt so isolirt, dass wir bei ihnen einen Schluss nach Analogie nicht in Anwendung bringen können. Sie entstehen durch Zusammenlagerung zweier Mole-

cüle Nitrobenzol unter Abgabe von Sauerstoff, der wahrscheinlich zur Oxydation des Weingeistes verwandt wird (oder nach Gerhardt und Laurent [Ann. 75, 71] mit einem anderen Theil Nitrobenzol eine eigenthümliche schwarze Säure bildet):

$$2\,C_6H_5(NO_2) - O_3 = C_{12}H_{10}N_2O.$$
Azoxybenzid.

$$2\,C_6H_5(NO_2) - O_4 = C_{12}H_{10}N_2.$$
Azobenzid.

Besonders interessant ist ihre Umwandlung in eine Basis, das Benzidin, durch Behandlung mit Schwefelammonium. Für das Benzidin hat Hofmann in neuester Zeit (Ann. 115, 362) die rationelle Formel $\left.\begin{matrix}\overset{''}{C}_{12}H_8\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$ ermittelt; dieses entsteht aus dem Azoxybenzid durch Substitution des O durch eine äquivalente Menge H, aus dem Azobenzid durch Hinzutritt von 2 At. H, welches Verhältniss die folgenden Formeln verdeutlichen:

$$\left.\begin{matrix}\overset{''}{C}_{12}H_8\\H_2\\O\end{matrix}\right\}N_2,\qquad \left.\begin{matrix}\overset{''}{C}_{12}H_8\\H_2\end{matrix}\right\}N_2,\qquad \left.\begin{matrix}\overset{''}{C}_{12}H_8\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2.$$
Azoxybenzid. Azobenzid. Benzidin.

Azoxybenzid, $C_{12}H_{10}N_2O$. — Es wurde 1845 von Zinin (Journ. f. prakt. Chem. 36, 98) entdeckt. — Zu einer Lösung von 1 Th. Nitrobenzol in 10 Th. Weingeist fügt man 1 Th. gepulvertes Kalihydrat, kocht, nachdem die von selbst eintretende Erhitzung nachgelassen hat, noch einige Minuten, und destillirt, nachdem das beim Erkalten sich abscheidende Azoxybenzid entfernt ist, bis sich die Flüssigkeit in zwei Schichten theilt, von welcher die obere abgegossen und gewaschen wird, worauf sie nach einigen Stunden zu einer Krystallmasse erstarrt; die Krystalle werden abgepresst, aus Weingeist und Aether umkrystallisirt und auch wohl zur rascheren Reinigung in heisser, weingeistiger Lösung mit Chlor behandelt. — Das Azoxybenzid krystallisirt in gelben, glänzenden, oft zolllangen Nadeln, ist leicht zerreiblich, unlöslich in Wasser, Alkalien und verdünnter Schwefelsäure, leicht löslich in Weingeist und Aether, schmilzt bei 36°, liefert bei der Destillation erst Anilin, dann Azobenzid und hinterlässt einen aufgeblähten, kohligen Rückstand. — Während nach Gerhardt und Laurent (l. c.) Brom ein Substitutionsproduct aus dem Azoxybenzid ($C_{12}H_9BrN_2O$?) bildet, soll es nach Zinin von Chlor im geschmolzenen Zustande und in weingeistiger Lösung nicht verändert werden. — Concentrirte Schwefelsäure löst es und Wasser scheidet es zum Theil unverändert aus der Lösung ab. — Von Schwefelwasserstoff wird es in Benzidin verwandelt. Beim Kochen mit Salpetersäure entsteht nach Gerhardt und Laurent Nitro-Azoxybenzid, nach Zinin (l. c. und Ann. 114, 217) diese Verbindung zugleich mit einer isomerischen, Isonitro-Azoxybenzid.

Nitro-Azoxybenzid, $C_{12}H_9(NO_2)N_2O$. — 1 Th. Azoxybenzid wird mit 5 Th. Salpetersäure von 1,45 spec. Gew. vorsichtig erhitzt und sobald die Reaction eintritt gut abgekühlt; der beim Erkalten sich bildende Kry-

stallbrei wird mit Wasser ausgewaschen und mehreremal mit geringen Mengen Alkohol (jedesmal das Vierfache vom angewandten Azoxybenzid) ausgekocht, worin sich vorzüglich das leicht löslichere Isonitro-Azoxybenzid löst, das von dem Nitro-Azoxybenzid durch Krystallisation getrennt werden muss; von ersterem erhält man etwa 25 Proc., von letzterem 75 Proc. — Das Nitro-Azoxybenzid löst sich schwer in Alkohol und Aether, und setzt sich daraus in haarförmigen, glanzlosen Krystallen ab, aus Salpetersäure in gelben Nadeln; es schmilzt bei 153°. Es wird von weingeistiger Kalilauge leicht mit rothbrauner Farbe gelöst und Wasser fällt aus dieser Lösung ein gelblichrothes, in Weingeist und Aether fast unlösliches, aus kochendem Terpentinöl sich krystallinisch abscheidendes Pulver. Weingeistiges Schwefelammonium verwandelt es unter Abscheidung von 3 S in eine in Wasser, Alkohol und Benzol leicht lösliche, gut krystallisirende Base.

Isonitro-Azoxybenzid, $Є_{12}H_9(NΘ_2)N_2Θ$. — Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus kleinen Mengen starken Alkohols ist es rein und gleicht in Farbe und Ansehen dem Azoxybenzid, schmilzt bei 49°, scheidet sich aus einer Lösung in verdünntem Alkohol zum Theil als Oel ab, das bald erstarrt, löst sich sehr leicht in Aether und Benzol und kann daraus bei freiwilligem Verdunsten in zolllangen Prismen erhalten werden, fängt beim Erhitzen in einer Retorte an zu kochen und zersetzt sich dann plötzlich mit schwacher Verpuffung. — Mit weingeistigem Kali übergossen schmilzt das Isonitro-Azoxybenzid, löst sich beim Kochen und setzt bei anhaltendem Kochen eine braune theerartige Masse ab, welche nach einiger Zeit erstarrt und bei der Destillation eine orangefarbene, krystallinische Masse liefert. — Schwefelammonium wirkt auf ungewöhnliche Weise ein, indem nur 2 $Θ$ dem Isonitro-Azoxybenzid entzogen werden und ein mit Säuren keine Verbindung eingehender Körper, $Є_{12}H_9N_3Θ$, entsteht; er krystallisirt aus starkem Alkohol in langen gelblichen Nadeln, aus schwachem Alkohol in schmalen Blättern, löst sich nicht in Wasser, leicht in Aether, schmilzt bei 85° und giebt in höherer Temperatur ein krystallinisch erstarrendes Destillat.

Azobenzid, $Є_{12}H_{10}N_2$. — Es wurde 1834 von Mitscherlich (Ann. 12, 311) bei der Destillation des Nitrobenzols mit weingeistigem Kali entdeckt, von Zinin (l. c.) zugleich mit Anilin bei der Destillation des Azoxybenzids und von Noad (Ann. 98, 253) bei der Destillation des Nitrobenzols mit Eisen und Essigsäure. — Man destillirt 3 Th. Eisen, 1 Th. Nitrobenzol und 1 Th. Essigsäure; zuerst geht Anilin über, zuletzt — etwa ein Drittel des Nitrobenzols — das Azobenzid, das mit Salzsäure und Wasser gewaschen und aus Weingeist umkrystallisirt wird. — Grosse rothe Krystalle, bei 65° schmelzend, bei 293° unzersetzt siedend, leicht in Weingeist und Aether, nicht in Wasser, den verdünnten Säuren und Alkalien löslich. — Es liefert bei Behandlung mit Salpetersäure zwei Nitrosubstitutionsproducte und wird von Schwefelammonium oder schwefliger Säure in Benzidin verwandelt.

Nitrazobenzid, $Є_{12}H_9(NΘ_2)N_2$, und Binitrazobenzid, $Є_{12}H_8(NΘ_2)_2N_2$, wurde schon von Zinin beobachtet, jedoch erst von

Gerhardt und Laurent (Ann. 75, 73) analysirt. — Zur Darstellung der ersten Verbindung erwärmt man gelinde das Azobenzid mit rauchender Salpetersäure, bis Einwirkung stattfindet, wäscht die nach dem Erkalten sich abscheidenden Nadeln mit Wasser und reinigt durch Umkrystallisiren aus Alkohol. — Sie besitzen eine gelbe Farbe, schmelzen beim Erhitzen und liefern bei Behandlung mit reducirenden Substanzen eine Base. — Das Binitrazobenzid bildet sich aus dem Azobenzid beim einige Minuten dauernden Erwärmen mit rauchender Salpetersäure. — Es krystallisirt in orangefarbenen Nadeln, schmilzt beim Erhitzen zu einer blutrothen Flüssigkeit und löst sich schwierig in Alkohol und Aether. — Von weingeistigem Schwefelammonium wird es in eine gelb gefärbte krystallisirende Basis, Diphänin, $\mathrm{C_{12}H_{12}N_4}$, verwandelt, welche sich in Salzsäure und Salpetersäure mit rother Farbe löst und deren salzsaure Lösung mit Platinchlorid einen schön carminrothen Niederschlag — $\mathrm{C_{12}H_{12}N_4, 2HCl, 2PtCl_2}$ — liefert.

Benzidin, $\left.\begin{matrix}\mathrm{\overset{\prime\prime}{C}_{12}H_8}\\ \mathrm{H_2}\\ \mathrm{H_2}\end{matrix}\right\}\mathrm{N_2}$. — Von Zinin 1845 (Journ. f. prakt. Chem. 36, 93) entdeckt und später namentlich von P. M. Hofmann (Ann. 115, 362) untersucht. Es entsteht aus Azobenzid und Azoxybenzid bei Einwirkung des weingeistigen Schwefelammoniums. — Man leitet in die weingeistige mit Ammoniak vermischte Lösung des Azobenzids Schwefelwasserstoff, kocht und giesst vom abgeschiedenen Schwefel ab; beim Erkalten setzen sich Blätter von unreinem Benzidin ab, das in kochendem Weingeist gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure als schwefelsaures Salz gefällt wird; diese löst man in kochendem verdünntem Ammoniak, woraus sich beim Erkalten das Benzidin abscheidet. — Schneeweisse, silberglänzende Schuppen, die bei 108° schmelzen, sich wenig in kaltem, reichlich in heissem Wasser, in Alkohol und Aether lösen. Das Benzidin kommt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in's Kochen und sublimirt zum Theil unzersetzt, wird von Chlor und Salpetersäure zersetzt und beim Erwärmen im Untersalpetersäuredampf (aus Stärke und Salpetersäure erhalten) in Azobenzid verwandelt. — Salzsaures Benzidin, $\mathrm{C_{12}H_{12}N_2, 2HCl}$, krystallisirt in weissen rhombischen Blättchen, löst sich leicht in Wasser und Weingeist, wenig in Aether und giebt mit Platinchlorid einen gelben, krystallinischen Niederschlag, $\mathrm{C_{12}H_{12}N_2, 2HCl, 2PtCl_2}$. — Schwefelsaures Benzidin, $\mathrm{C_{12}H_{12}N_2, SH_2O_4}$, ist ein weisser, in Wasser und Weingeist kaum löslicher krystallinischer Niederschlag.

Jodäthyl wirkt rasch auf Benzidin bei Gegenwart von Alkohol ein; nach zweistündigem Erhitzen auf 100° ist krystallisirtes, jodwasserstoffsaures Diäthylbenzidin entstanden, dessen Lösung mit Ammoniak einen krystallinischen, bei 65° schmelzenden Niederschlag von Diäthylbenzidin, $\left.\begin{matrix}\mathrm{\overset{\prime\prime}{C}_{12}H_8}\\ \mathrm{(C_2H_5)_2}\\ \mathrm{H_2}\end{matrix}\right\}\mathrm{N_2}$, giebt. Dieses liefert mit Jodäthyl das Jodwasserstoffsalz des Teträthylbenzidins, $\left.\begin{matrix}\mathrm{\overset{\prime\prime}{C}_{12}H_8}\\ \mathrm{(C_2H_5)_2}\\ \mathrm{(C_2H_5)_2}\end{matrix}\right\}\mathrm{N_2}$, dessen mit Ammoniak abgeschiedene Basis gut krystallisirt und bei 85° schmilzt. Jodäthyl wirkt auf die Nitrilbasis nur langsam ein, aber mit Jodme-

thyl entsteht eine Ammoniumbasis, $\left.\begin{matrix}Є_{12}H_8\\(Є_2H_5)_2\\(Є_2H_5)_2\\(ЄH_3)_2\end{matrix}\right\}N_2$; sie kann aus dem Jodür nicht durch Ammoniak in Freiheit gesetzt werden, sondern nur mit Silberoxyd und bleibt beim Verdunsten des Filtrats mit allen für die Ammoniumbasen charakteristischen Eigenschaften zurück.

§. 417. **Bithiobenzolsäure**, $Є_6H_8N_2S_2Θ_6 \left(\begin{matrix}\left.\begin{matrix}Є_6''H_4\\H_2\end{matrix}\right\}N_2\\ \left.\begin{matrix}(S''Θ_2)_2\\H_2\end{matrix}\right\}Θ_2\end{matrix}\right)$

(Hilkenkamp, Ann. 95, 86). — Das Ammoniumsalz bildet sich bei Einwirkung des schwefligsauren Ammoniums auf Binitrobenzol:

$$\left.\begin{matrix}Є_6H_4\\(NΘ_2)_2\end{matrix}\right\} + 2\left(\left.\begin{matrix}SΘ\\(NH_4)_2\end{matrix}\right\}Θ_2\right) = \left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}Є_6''H_4\\H_2\end{matrix}\right\}N_2\\ \left.\begin{matrix}(S''Θ_2)_2\\(NH_4)_2\end{matrix}\right\}Θ_2\end{matrix}\right. + 2NH_3 + 2Θ.$$

Binitrobenzol. — Schwefligsaures Ammonium. — Bithiobenzolsaures Ammonium.

Der bei dieser Reaction auftretende Sauerstoff verwandelt einen Theil des schwefligsauren Ammoniums in schwefelsaures Salz.

80 Gr. Nitrobenzol, dem Binitrobenzol beigemengt war, wurden mit 340 Gr. trocknem, schwefligsaurem Ammonium, einem Liter absolutem Alkohol und etwas festem, kohlensaurem Ammonium 8 bis 10 Stunden im Wasserbade zum Sieden erhitzt und das Destillat von Zeit zu Zeit zurückgegossen, damit die Flüssigkeit keine saure Reaction annahm, welche das Misslingen der beabsichtigten Zersetzung zur Folge hat. Nach 24 bis 48 Stunden wurde die vom schwefligsauren Ammonium abfiltrirte Flüssigkeit langsam zur öligen Consistenz verdunstet (wobei mit kohlensaurem Ammonium fortwährend für alkalische Reaction gesorgt wurde) und dann zur Krystallisation hingestellt. Es schieden sich viele weiche Blättchen und feine harte Nadeln ab. Die weichen Blättchen waren so zerfliesslich, dass es nicht gelang sie zu isoliren, aber sehr wahrscheinlich bestanden sie aus thiobenzolsaurem Ammonium $\left(\begin{matrix}\left.\begin{matrix}Є_6H_5\\H\end{matrix}\right\}N\\ \left.\begin{matrix}S''Θ_2\\NH_4\end{matrix}\right\}Θ\end{matrix}\right)$; die harten Krystalle sind bithiobenzolsaures Ammonium.

Die Bithiobenzolsäure lässt sich nicht aus ihren Salzen abscheiden; versetzt man ein Salz mit einer Säure, so fällt Chlorbarium aus der Lösung schwefelsaures Barium. — **Bithiobenzolsaures Ammonium**, $Є_6H_6(NH_4)_2S_2Θ_6$. Es ist in Wasser und Weingeist sehr leicht, in absolutem Alkohol schwierig, in Aether nicht löslich, verkohlt bei dem Erhitzen auf dem Platinblech ohne vorher zu schmelzen und entwickelt den Geruch nach schwefliger Säure. Die wässrige Lösung reagirt schwach sauer, giebt mit salpetersaurem Silber nach einiger Zeit einen Niederschlag von metallischem Silber und scheidet in der Siedhitze aus Sublimat Calomel, aus Eisenchlorid einen gelben Niederschlag ab. Die Lösungen von schwefelsaurem Kupfer und Kupferchlorid werden schon in der Kälte grün gefärbt. Concentrirte Schwefelsäure und Salzsäure sind in der Kälte ohne Einwirkung, beim Erwärmen entwickelt sich ein stechendes Gas und ein eigenthümlich süsser Geruch, aber keine schweflige

Säure. Chlor scheidet Chloranil aus. — Das Bariumsalz, $C_6H_6Ba_2N_2S_2O_6$, erhält man beim Abdampfen der wässrigen Lösung in krystallinischen Krusten, die in Wasser leicht, in Weingeist und Aether nicht löslich sind.

§. 418. Parabenzol, C_6H_6 (Church, Ann. 104, 111). — Im leichten Steinkohlentheeröl findet sich dieser mit dem Benzol isomerische Kohlenwasserstoff, der constant bei 97°,5 siedet, bei — 20° nicht fest wird und lauchartig, unangenehmer als reines Benzol riecht. Salpetersäure verwandelt ihn in Nitroverbindungen, die identisch mit dem Nitrobenzol und Binitrobenzol (aus bei 80° siedendem Benzol dargestellt) zu sein scheinen; beim Stehen mit rauchender Schwefelsäure bildet sich eine mit der gewöhnlichen Sulfobenzolsäure zwar isomere, jedoch in einigen Eigenschaften abweichende Säure.

§. 419. Toluol, $\left.\begin{matrix}C_7H_7\\H\end{matrix}\right\}$. — Es wurde 1837 von Pelletier und Walter (Pogg. Ann. 44, 81) unter den Destillationsproducten des Harzes von Pinus maritima aufgefunden und Retinaphta genannt, bildet sich auch bei der Destillation anderer Harze, des Tolubalsams (Deville, Ann. 27, 636), des Drachenbluts (Glenard und Boudault, Journ. f. prakt. Chem. 33, 459), bei der Destillation des Holzes (Völkel, Ann. 86, 334) und der Steinkohlen (Mansfield, Ann. 69, 179), beim Erhitzen der Toluylsäure mit überschüssigem Kalk (Noad, Ann. 63, 305) und des Benzylalkohols mit Kali (Cannizzaro, Ann. 90, 252).

Zur Darstellung aus dem Steinkohlentheeröl verfährt man wie beim Benzol angegeben ist. — Tolubalsam wird durch Auskochen mit Sodalösung von Zimmtsäure befreit, der Rückstand in Natronlauge gelöst und destillirt; das mit dem Wasser übergehende Toluol wird entwässert und rectificirt (E. Kopp, Ann. 64, 372). Drachenblut liefert bei trockner Destillation ein Oel, aus dem bei 180° ein Gemenge von Toluol und Styrol übergeht, die durch fractionirte Destillation getrennt werden (Glenard und Boudault l. c.). Benzylalkohol wird mit concentrirtem weingeistigem Kali in einem Apparat destillirt, der das Zurückfliessen der weniger flüchtigen Dämpfe gestattet; wenn der Rückstand durch Verdampfung des Weingeistes fest geworden ist, verflüchtigen sich Toluol und Benzylalkohol, die man durch fractionirte Destillation und Behandlung des niedrigst Siedenden mit concentrirter Schwefelsäure zur Verharzung des Benzylalkohols trennt.

Das Toluol ist ein dünnflüssiges, stark lichtbrechendes Liquidum, von angenehmem dem Benzol ähnlichem Geruch und 0,86 spec. Gew.; es wird bei — 20° nicht fest und siedet bei 103°,7; in Wasser ist es nicht, in Weingeist wenig, in Aether leichter löslich.

Das Toluol liefert bei vierzehntägiger Digestion mit Natrium in verschlossenen Gefässen zwei Körper, die bei 97° und 114° sieden; erhitzt man es mit Natrium so, dass die Gefässwand über dem Toluol über den Siedepunkt des letzteren erhitzt wird, so erleidet es eine theilweise Oxydation (Church, Journ. f. prakt. Chem. 65, 383). — Bei mehrmaliger Destillation des Toluols in trocknem Chlorgas entsteht Chlortoluol, C_7H_7Cl (Cannizzaro, Ann. 96, 246), oder wenn man Toluol 8 Tage mit überschüssigem Chlor in Berührung lässt, geht bei der Destillation zuerst Chlortoluol über, später zersetzt sich der Rückstand

unter Entwickelung von Salzsäure (Deville, Journ. f. prakt. Chem. 25, 344). Dieses Chlortoluol ist identisch mit dem Benzylchlorür (§. 413). Durch Behandeln des Toluols mit Chlorgas im zerstreuten Licht und bei gewöhnlicher Temperatur bildet sich zweifach gechlortes Toluol, $C_7H_6Cl_2$, welches durch fractionirte Destillation (Siedepunkt 200° bis 206°) abgeschieden wird; es ist identisch mit dem Chlorbenzol (Beilstein, Ann. 116, 336. Pelletier und Walter l. c.). — Beim Einleiten von Chlor in starkem Licht (aber nicht directem Sonnenlicht), bis sich kein Chlorwasserstoff mehr entwickelt, bildet sich eine sehr flüssige, farblose Verbindung, $C_7H_6Cl_2,Cl_2$. Mit Chlor im zerstreuten Licht behandeltes Toluol setzt nach langer Zeit Krystalle ab und die davon abgepresste zähe Flüssigkeit liefert beim Erhitzen im Chlorstrome $C_7H_5Cl_3,Cl_4$, welche Verbindung in der Wärme Salzsäure entwickelt. Die erwähnten Krystalle sind nach dem Umkrystallisiren aus Aether durchsichtig und besitzen Aehnlichkeit mit der Benzoesäure, ihre Zusammensetzung ist $C_7H_6Cl_2,Cl_6$. — Werden endlich diese Krystalle mit der Flüssigkeit, aus welcher sie sich ausgeschieden hatten, wiederholt im Chlorstrome destillirt, indem man die übergegangene Flüssigkeit immer wieder zurückgiesst, so kann man sie fast vollständig in seideglänzende Krystalle verwandeln, welche aus sechsfach gechlortem Toluol, $C_7H_2Cl_6$, bestehen (Deville l. c.). — Rauchende Salpetersäure verwandelt das Toluol nach der Dauer der Einwirkung in Nitrotoluol oder Binitrotoluol. Nach Glenard und Boudault soll bei längerem Erhitzen mit rauchender Salpetersäure Nitrodracylsäure, $C_8H_6(NO_2)O_2$, sich bilden; die bis auf ein Viertel eingedampfte Flüssigkeit erstarrt zu einer Krystallmasse, die man mehrmals aus heissem Wasser umkrystallisirt. Sie schiesst in kleinen weissen, sternförmig gruppirten Nadeln an, sublimirt beim Erhitzen auf dem Platinblech, löst sich schwer in kochendem Wasser, leicht in Alkohol; das Bleisalz krystallisirt in schönen weissen Nadeln, das Silbersalz in warzenförmigen Krystallen. (Journ. f. prakt. Chem. 33, 463.) Deville erhielt beim Kochen des Toluols mit Salpetersäure eine Säure, die er für Benzoesäure hielt. — Fittig (Ann. 117, 191) bekam bei gleicher Behandlung eine farblose, in kaltem Wasser kaum, in heissem Wasser etwas mehr lösliche Säure, die daraus in äusserst kleinen Nadeln krystallisirte, beim Erhitzen schmolz und unzersetzt sublimirte. Ihre Zusammensetzung scheint $C_7H_6O_3$ zu sein, sie giebt aber mit Eisenchlorid nicht die Reaction der isomeren Salicylsäure; das Bariumsalz, $C_7H_5BaO_3$, krystallisirt in leicht löslichen Warzen; das Silbersalz, $C_7H_5AgO_3$, bildet in kaltem Wasser schwer lösliche, farblose, stark glänzende Nadeln.

Hofmann (Ann. 97, 207) stellte aus reinem Toluol mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure Benzoesäure dar. — Rauchende Schwefelsäure löst das Toluol unter Wärmeentwickelung und Bildung von Sulfotoluolsäure und geringen Mengen Sulfotoluid.

Nitrotoluol, $C_7H_7(NO_2)$ (Deville, Glenard und Boudault l. c.). — Man tropft Toluol in rauchende Salpetersäure, fällt aus der Lösung das Nitrotoluol mit Wasser und rectificirt es nach dem Trocknen. — Farblose, nach Bittermandelöl riechende Flüssigkeit, von 1,180 spec. Gew. bei 16°,5, die bei 225° (Deville; 230° E. Kopp) siedet. — Die Dämpfe des Nitrotoluols über glühenden Kalk geleitet liefern Anilin (Muspratt und Hofmann, Ann. 53, 227). Wässrige Kalilauge löst es mit rother

Farbe; bei der Destillation mit weingeistigem Kali geht ein rothes Oel über (Azotoluid, Deville) oder rothe Krystalle, zugleich mit Anilin (Muspratt und Hofmann). — Reducirende Substanzen — Schwefelalkalien, Eisenfeile und Essigsäure — verwandeln es in Toluidin.

Binitrotoluol, $C_7H_6(NO_2)_2$ (Deville l. c.). — Es bildet sich bei anhaltendem Kochen des Toluols mit rauchender Salpetersäure oder bei Behandlung desselben mit einer Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure und krystallisirt aus Weingeist in langen, glänzenden, spröden Nadeln, die bei 71° schmelzen, bei stärkerem Erhitzen sublimiren und bei 300° unter Zersetzung kochen. Schwefelammonium bildet daraus Nitrotoluidin.

Thiotoluolsäure, $C_7H_8NSO_3$ $\left[\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_7H_6\\H\end{matrix}\right\}N\\\left.\begin{matrix}SO_2\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right]$ (Hilkenkamp, Ann. 95, 96). — Das Ammoniumsalz wird aus Nitrotoluol und schwefligsaurem Ammonium dargestellt. — 60 Gr. Nitrotoluol übergiesst man mit 400 Gr. einer concentrirten Lösung von schwefligsaurem Ammonium, aus der sich bereits Krystalle abgesetzt haben, 1 Liter absolutem Alkohol und erhitzt nach Zusatz von wenig kohlensaurem Ammonium 8 bis 10 Stunden im Wasserbade (vergl. Bithiobenzolsäure). Die erkaltete und von den ausgeschiedenen Ammoniumsalzen filtrirte Lösung wird unter Zusatz von etwas kohlensaurem Ammonium concentrirt und die aus der rubinrothen Flüssigkeit sich absetzende blättrige Krystallisation nach dem Abtropfen auf einem Filter durch Schlemmen mit Aether von der anhängenden Mutterlauge befreit und endlich unter der Luftpumpe getrocknet. — Das thiotoluolsaure Ammonium, $C_7H_7(NH_4)NSO_3$, bildet seideglänzende, feine weisse Blättchen, die sich in trockner Luft nicht verändern, in feuchter Luft roth färben, auf Platinblech erhitzt schmelzen und sich dann zersetzen, in Aether nicht, in Wasser, wässrigem und absolutem Alkohol leicht löslich sind. Die wässrige Lösung ist gelb, besitzt einen süsslichen Geruch und saure Reaction; die Metallsalze fällen daraus kein thiotoluolsaures Salz. Aus salpetersaurem Silber wird nach einiger Zeit metallisches Silber gefällt, Eisenchlorid bringt purpurrothe Färbung hervor. Säuren verursachen auch in der Siedhitze keine merkliche Veränderung. Chlor scheidet gelbe, nach Chloranil riechende Tropfen aus. — Thiotoluolsaures Kalium, $C_7H_8KNSO_3$, erhält man beim Kochen des Ammoniumsalzes mit kohlensaurem Kalium, bis sich kein Ammoniak mehr entwickelt, Eindampfen der Lösung und Ausziehen des Rückstandes mit kochendem absolutem Alkohol. Es setzt sich aus der Lösung in kleinen Warzen ab, ist luftbeständiger und in Alkohol und Wasser schwerer löslich als das Ammonium. — Das Bariumsalz bildet weisse krystallinische Krusten.

§. 420. Xylol, $\left.\begin{matrix}C_8H_9\\H\end{matrix}\right\}$. — Von Cahours 1850 (Ann. 74, 168; 76, 286) unter den Destillationsproducten des Holzes entdeckt und tritt nach Church (Journ. f. prakt. Chem. 65, 383; 67, 43) bei der Destillation der Steinkohlen auf. — Aus dem leichten Steinkohlentheeröl gewinnt man es durch fractionirte Destillation; aus dem rohen Holzgeist durch Vermischen desselben mit Wasser, wobei sich ein Oel abscheidet, das nach der Behandlung mit Schwefelsäure und Kali der fractionirten Destillation unterworfen wird. — Das Xylol ist ein farbloses, dem Benzol und Toluol ähnlich riechendes Liquidum, das bei 126°,2 siedet. — Gegen Salpetersäure und Schwefelsäure verhält es sich wie die übrigen Kohlenwasserstoffe dieser Gruppe.

Nitroxylol, $C_8H_9(NO_2)$. — Durch Vermischen des Xylols mit der concentrirtesten Salpetersäure und Vermischen mit Wasser fällt Nitroxylol als gelbes dem Bittermandelöl ähnlich riechendes Oel. Reducirende Substanzen verwandeln es in Xylidin, rauchende Schwefelsäure bildet damit Nitrosulfoxylolsäure.

§. 421. Cumol, $\left.\begin{matrix}C_9H_{11}\\H\end{matrix}\right\}$. — Von Pelletier und Walter 1837 (Pogg. Ann. 44, 81) in den Producten der trocknen Destillation des Harzes von Pinus maritima aufgefunden (und Retinyl genannt), entsteht bei der trocknen Destillation des Holzes und der Steinkohlen (Cahours, Ann. 76, 286. Mansfield, Ann. 69, 179) und kann aus dem Holztheeröl und Steinkohlentheeröl wie die übrigen homologen Kohlenwasserstoffe abgeschieden werden (vergl. Benzol); ferner wird das Cumol bei Destillation der Cuminsäure mit überschüssigem Kalk oder Baryt erhalten (Gerhardt und Cahours, Ann. 38, 88) und bei der Destillation des Phorons mit Phosphorsäureanhydrid:

$$\underset{\text{Phoron.}}{C_9H_{14}O} - H_2O = \underset{\text{Cumol.}}{C_9H_{12}}$$

(Gerhardt und Lies-Bodart, Ann. 72, 293. Fittig, Ann. 112, 311). — Das Cumol ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von 0,87 spec. Gew. bei 13°; es riecht angenehm, den vorigen Kohlenwasserstoffen ähnlich und siedet bei 148°,4 (Church; die beobachteten Siedepunkte liegen zwischen 144° und 153°). — Chlor verwandelt das Cumol bei gewöhnlicher Temperatur in ein dickflüssiges Oel, welches $C_9H_{12}Cl_6$ zu sein scheint (Fittig); bei der Destillation im Chlorgasstrome entsteht ein dickes, schwach riechendes Oel (Pelletier und Walter). Cumol bildet mit rauchender Salpetersäure Nitrocumol, bei anhaltendem Kochen mit dieser Säure oder mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure Benzoesäure (oder Nitrobenzoesäure) (Gerhardt und Cahours l. c. Abel, Ann. 63, 308), ein Gemenge von Schwefelsäure und Salpetersäure erzeugt Binitrocumol. Von rauchender Schwefelsäure wird das Cumol in Sulfocumolsäure verwandelt.

Nitrocumol, $C_9H_{11}(NO_2)$. — Wasser fällt diese Verbindung aus der Lösung des Cumols in rauchender Salpetersäure als gelbliches Oel, das schwächer als Nitrobenzol riecht und von reducirenden Stoffen in Cumidin übergeführt wird (Nicholson, Ann. 65, 58. Ritthausen, Journ. f. prakt. Chem. 61, 79).

Binitrocumol, $C_9H_{10}(NO_2)_2$, entsteht bei anhaltendem Kochen des Cumols mit rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure; es krystallisirt aus Weingeist in weissen Blättchen, löst sich in weingeistigem Kali unter Zersetzung und wird durch Schwefelammonium in Nitrocumidin umgewandelt (Ritthausen, l. c.).

§. 422. Cymol, Cymen, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{13}\\H\end{matrix}\right\}$. — Es wurde 1841 von Gerhardt und Cahours (Ann. 38, 101) im Römisch-Kümmelöl zu-

gleich mit dem Cuminol aufgefunden und der von Dumas aus dem Campher mit Phosphorsäureanhydrid gewonnene und von Delalande (Ann. 38, 342) untersuchte Kohlenwasserstoff von ihnen (Ann. 38, 345) für dieselbe Verbindung erklärt. Es ist ferner aufgefunden worden im Oel von Ptychotis Ajowan (Haines, Journ. f. prakt. Chem. 68, 430), im Oel des Wasserschierlings (Trapp, Ann. 108, 386), und im Thymianöl (Lallemand, Ann. 102, 119).

Das Cymol entsteht bei der Destillation der Steinkohlen und ist aus dem leichten (wahrscheinlich in grösserer Menge aus dem schweren) Steinkohlentheeröl zu gewinnen (Mansfield, Ann. 69, 162), bei der Destillation des Camphers mit Phosphorsäureanhydrid oder Chlorzink, bei Destillation des Cuminalkohols mit weingeistigem Kali (Kraut, Ann. 92, 66) und wahrscheinlich auch bei der Destillation des Wermuthöls über Phosphorsäureanhydrid und Kalium. — Man scheidet aus Römisch-Kümmelöl den unter 190° siedenden Theil, schüttelt ihn mit einer verdünnten Lösung von saurem, schwefligsaurem Alkali, hebt das Oel ab, wäscht es mit Wasser und rectificirt nach dem Trocknen mit eingesenktem Thermometer. — Wird das Kümmelöl mit einer concentrirten weingeistigen Kalilösung destillirt, so bleibt cuminsaures Kalium und Cymol geht über; man gewinnt nicht nur Cymol, welches schon im Kümmelöl vorhanden war, sondern auch noch aus dem Cuminol entstandenes (S. 775). — In einer tubulirten Retorte wird Chlorzink zum Schmelzen erhitzt und Campher in kleinen Theilen eingetragen. Das Destillat enthält noch viel Campher, der durch mehrmaliges Destilliren über Chlorzink entfernt wird.

Das Cymol ist eine farblose Flüssigkeit, riecht nach Citronenöl, besitzt das spec. Gew. 0,8778 bei 0° und siedet bei 170°,7 (das aus Kümmelöl dargestellte besitzt diesen Siedepunkt, das aus Campher dargestellte siedet bei 175° und wenn jenes mit Schwefelsäure in der Wärme behandelt und durch Wasser wieder abgeschieden wird, nimmt es ebenfalls den Siedepunkt 175° an. Church, Ann. 104, 113).

Chlor wirkt auf reines Cymol mit solcher Heftigkeit ein, dass Verkohlung eintreten kann, fügt man Wasser hinzu, so ist die Temperaturerhöhung geringer und wenn das Oel schwerer als Wasser geworden ist, wird kein Chlor mehr aufgenommen; es ist dann Cymolchlorür, $C_{10}H_{14}Cl_2$, geworden, eine wasserhelle, ölige Flüssigkeit, die sich in Wasser nicht, in Weingeist wenig löst und bei der Destillation zersetzt wird. Bei der Destillation im Chlorstrom scheint sich $C_{10}H_{13}Cl$ zu bilden. Brom vereinigt sich mit dem Cymol zu $C_{10}H_{14}Br_2$, welches nicht unzersetzt destillirt werden kann und bei Behandlung mit weingeistigem Kali alles Brom verliert (Sieveking, Ann. 106, 261).

Aus dem Cymol entsteht beim Vermischen mit stark abgekühlter Salpetersäure Nitrocymol, bei anhaltendem Kochen mit Salpetersäure Toluylsäure oder Nitrotoluylsäure, beim Erwärmen mit Salpeter-Schwefelsäure auf 50° ein Oel, aus dem sich nach längerem Stehen Binitrocymol abscheidet. Chromsaures Kalium und Schwefelsäure verwandeln beim Sieden das Cymol in Insolinsäure.

Nitrocymol, $C_{10}H_{13}(NO_2)$ (Barlow, Ann. 98, 245). — Man tropft Cymol in Salpetersäure, welche beide vorher mit Kochsalz und Schnee abgekühlt sind, giesst die dick gewordene Flüssigkeit in kaltes Wasser und wäscht das zu Boden sinkende Nitrocymol zuerst mit kaltem Wasser und zu-

letzt mit einer verdünnten Sodalösung. — Es ist eine röthlichbraune, durchscheinende, ölige Flüssigkeit, schwerer als Wasser, bei der Destillation sich zersetzend und bei der Destillation mit Wasser ein vom Nitrocymol verschiedenes, auf dem Wasser schwimmendes Oel gebend. — Bei Behandlung des Nitrocymols mit Eisen und Essigsäure und der Destillation des Gemisches geht Cymidin ($Є_{10}H_{15}N$) und ein in Salzsäure unlösliches Oel über, das den Siedepunkt und die Zusammensetzung des Cymols besitzt, aber bei der Behandlung mit Salpetersäure ein Nitrocymol liefert, welches leichter als Wasser ist.

Binitrocymol, $Є_{10}H_{12}(NΘ_2)_2$ (Kraut, Ann. 92, 70). — Das bis auf 50° erwärmte Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure, in welches man Cymol getropft hat, scheidet nach zweitägigem Stehen auf Zusatz von Wasser ein braunes Oel ab, welches nach längerer Zeit erstarrt; aus der Lösung desselben in siedendem Alkohol scheiden sich beim Erkalten nicht krystallisirbare Substanzen ab und beim Verdunsten des Filtrats Krystalle des Binitrocymols. — Es bildet farblose, schön irisirende rhombische Tafeln, die bei 54° schmelzen und zuweilen dann bei gewöhnlicher Temperatur noch flüssig bleiben, sich in Alkohol und Aether lösen und aus den gesättigten Lösungen ölförmig wieder abscheiden; an der Luft erhitzt verpuffen sie.

§. 423. Sulfobenzid, $\left.\begin{matrix} Є_6'H_5 \\ S''Θ_2 \\ Є_6'H_5 \end{matrix}\right\}$. — Es wurde 1834 von Mitscherlich (Ann. 12, 308) beim Vermischen der Nordhäuser Schwefelsäure und Benzol zugleich mit Sulfobenzolsäure erhalten, später vorzüglich von Gericke (Ann. 98, 389; 100, 207) untersucht. — Man vermischt Benzol vorsichtig mit rauchender Schwefelsäure, oder leitet in dasselbe die Dämpfe von Schwefelsäureanhydrid, vermischt mit Wasser und reinigt das sich abscheidende Sulfobenzid durch Umkrystallisiren aus Weingeist. — Kleine, seideglänzende, stark lichtbrechende rhombische Tafeln, die bei 115° schmelzen, bei derselben Temperatur wieder erstarren und in höherer Temperatur unverändert sublimiren; sie lösen sich kaum in Wasser, wenig in kaltem Weingeist, leichter in heissem Weingeist und in Aether und auch ohne Veränderung in heisser verdünnter Salpetersäure und Schwefelsäure. — Das Sulfobenzid löst sich mit Schwärzung in erwärmter concentrirter Schwefelsäure unter Bildung von Sulfobenzolsäure:

$$Є_{12}H_{10}SΘ_2 + SH_2Θ_4 = \underset{\text{Sulfobenzolsäure.}}{2Є_6H_6SΘ_3.}$$

Weingeistiges Kali lässt es unverändert, selbst wenn man es längere Zeit damit auf 180° erwärmt.

Von Chlor wird das Sulfobenzid in der Kälte, namentlich in directem Sonnenlicht, in Sulfobenzidchlorür, $Є_{12}H_{10}SΘ_2, 4Cl$, verwandelt. Es ist ein gelbes Oel, schwerer als Wasser, in Aether und Weingeist, aber nicht in Wasser löslich, siedet bei etwa 150° unzersetzt, wird von verdünnten Alkalien und verdünnter Schwefelsäure und Salpetersäure nicht verändert, von concentrirter Salpetersäure unter Entwickelung rother Dämpfe wahrscheinlich in eine Nitroverbindung

übergeführt. — Das Sulfobenzidchlorür zerfällt bei raschem Erhitzen in Salzsäure und Chlorsulfobenzid, $C_{12}H_8Cl_2SO_2$, das sich im Halse der Retorte krystallinisch abscheidet; dieselbe Verbindung entsteht bei Digestion des Chlorürs mit weingeistigem Kali. Sie besteht aus farblosen, mikroskopischen Nadeln, die sich in Weingeist und Aether, nicht in verdünnten Säuren und Alkalien lösen, bei 152° schmelzen, schon bei weit niedrigerer Temperatur anfangen zu sublimiren und durch oft wiederholtes Schmelzen und Erkalten ein Sinken des Schmelzpunktes bis auf 64° erleiden. Bei der Destillation mit weingeistigem Kali geht zuerst etwas unzersetztes Chlorsulfobenzid über, dann erscheinen ölige, krystallinisch erstarrende Tropfen von Sulfobenzid.

Das Sulfobenzid verwandelt sich beim Erhitzen mit rauchender Salpetersäure bis zur vollständigen Zersetzung in Nitrosulfobenzid, $C_{12}H_9(NO_2)SO_2$, das durch Wasser gefällt wird, aus der Lösung in starkem Alkohol sich als gelbe, honigdicke Masse, aus schwachem Weingeist bei freiwilligem Verdunsten in weichen Krystallen mit gerundeten Flächen absetzt. Es wird leicht von Aether, nicht von kaltem Wasser, Schwefelsäure und Salzsäure, wenig von heissem Wasser und den erwärmten Lösungen der kohlensauren und kaustischen Alkalien gelöst. Es schmilzt bei 90° bis 92°, zersetzt sich bei 250° vollständig und wird in weingeistiger Lösung von Schwefelammonium in Amidosulfobenzid umgewandelt.

Ein Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure oder rauchende Salpetersäure allein erzeugt bei anhaltendem Kochen aus Sulfobenzid Binitrosulfobenzid, $C_{12}H_8(NO_2)_2SO_2$, das aus kleinen, seideglänzenden, rhombischen Tafeln besteht, sich nicht in Wasser, in Alkohol und Aether selbst in der Wärme wenig löst, bei 164° schmilzt und wieder krystallinisch erstarrt und über 320° unzersetzt sublimirt. Es löst sich in concentrirter Salpetersäure, aber nicht in den verdünnten Säuren und wird von Salzsäure und chlorsaurem Kalium und von den kaustischen Alkalien nicht verändert. Schwefelammonium verwandelt es in Biamidosulfobenzid.

Amidosulfobenzid, $\left.\begin{matrix} C_{12}H_9SO_2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\}N \quad \left(\begin{matrix} \left.\begin{matrix} H \\ H \\ \overset{''}{C_6H_4} \end{matrix}\right\}N \\ \left.\overset{''}{SO_2}\right\} \\ \left.\overset{'}{C_6H_5}\right\} \end{matrix}\right)$. — Nitrosulfobenzid wird mit Schwefelammonium eingedampft, mit Salzsäure angesäuert und das Filtrat mit Kali gefällt; der Niederschlag wird durch mehrmaliges Auflösen in Salzsäure und Fällen mit Kali gereinigt. — Das Amidosulfobenzid erscheint unter dem Mikroskop in kleinen vierseitigen Prismen, ist schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser und in Alkohol löslich, schmilzt beim Erhitzen auf dem Platinblech und verbrennt dann mit stark russender Flamme. — Die salzsaure Verbindung, $C_{12}H_{11}NSO_2, HCl$, krystallisirt in röthlichen gut ausgebildeten Prismen, welche bei etwa 90° schmelzen, sich leicht mit rother Farbe in Wasser und Alkohol lösen und sich beim Kochen in wässriger Lösung theilweise zersetzen. Platinchlorid bringt in der Lösung einen

gelblichbraunen, nicht krystallinischen Niederschlag, $C_{12}H_{11}NSO_2, HCl, PtCl_2$, hervor, der sich in kaltem Weingeist und unter theilweiser Zersetzung in kochendem Wasser löst.

Biamidosulfobenzid, $\left.\begin{matrix} C_{12}H_8SO_2 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2 \left[\begin{matrix} \left.\begin{matrix} H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2 \\ \left.\begin{matrix} (C_6''H_4)_2 \\ SO_2 \end{matrix}\right\} \end{matrix}\right]$. — Es krystallisirt in kleinen vierseitigen Prismen, schmilzt leicht, löst sich in Wasser und Weingeist in der Kälte wenig, in der Wärme leicht, aber nicht in den Alkalien. — Die salzsaure Verbindung, $C_{12}H_{12}N_2SO_2, 2HCl$, krystallisirt in röthlichen, langgestreckten, rhombischen Prismen und löst sich leicht in Wasser und Weingeist. Platinchlorid fällt aus der Lösung eine braunrothe, nicht deutlich krystallinische Verbindung, $C_{12}H_{12}N_2SO_2, 2HCl, PtCl_2$.

Beide Basen — Amidosulfobenzid und Biamidosulfobenzid — werden bei Behandlung mit Jodäthyl bei 100° in rothbraune, schmierige, nicht krystallisirende Substanzen verwandelt.

§. 424. Sulfobenzolsäure, $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ S''O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O$. — Sie wurde 1834 von Mitscherlich (Ann. 12, 308) entdeckt. — Man erwärmt Benzol mit concentrirter Schwefelsäure, oder tropft es in rauchende Schwefelsäure, oder lässt es die Dämpfe von Schwefelsäureanhydrid absorbiren, verdünnt mit Wasser, filtrirt vom ausgeschiedenen Sulfobenzid und neutralisirt das Filtrat mit kohlensaurem Barium. Die vom schwefelsauren Barium getrennte Flüssigkeit setzt bei der Concentration Krystalle von sulfobenzolsaurem Barium ab, aus denen mit Schwefelsäure die freie Sulfobenzolsäure gewonnen wird. — Die Lösung liefert beim vorsichtigen Eindampfen kleine, farblose, vierseitige, rhombische Tafeln von seidenartigem Glanze, die an der Luft zerfliessen, sich auch in Weingeist und Aether leicht lösen und beim starken Erhitzen unter Entwickelung von Dämpfen, welche die Haut stark reizen, zersetzt werden (Gerike, Dissert. 1856). — Die Salze sind alle in Wasser, meistens auch in Alkohol leicht löslich und krystallisiren in rhombischen Tafeln. — Das Natriumsalz, $C_6H_5NaSO_3 + xH_2O$, bildet kleine Tafeln von starkem Seideglanz, die bei 150° alles Krystallwasser verlieren und sich in höherer Temperatur zersetzen. — Das Bariumsalz, $C_6H_5BaSO_3$, besteht aus mikroskopischen Krystallen. — Das Bleisalz, $C_6H_5PbSO_3 + xH_2O$, schmilzt beim Erwärmen im Krystallwasser. — Das Kupfersalz, $C_6H_5CuSO_3 + xH_2O$, ist hellblau und wird bei 170° unter Verlust des Krystallwassers weiss (Gerike l. c.).

Sulfobenzoläther, $C_6H_5(C_2H_5)SO_3$. — Er bildet sich nur beim Erwärmen eines Salzes (des sulfobenzolsauren Bleies oder Kupfers) mit Jodäthyl auf 100° im verschlossenen Rohr, nicht wenn eine Lösung der freien Säure in Alkohol mit Salzsäure behandelt, oder das Sulfobenzolchlorür mit absolutem Alkohol erhitzt wird. Das überschüssige Jodäthyl wird nach Oeffnen des Rohrs abdestillirt, der Rückstand mit Weingeist ausgezogen, der Auszug mit Schwefelwasserstoff vom gelösten Blei oder Kupfer befreit und über Schwefelsäure verdunstet. — Der Aether bildet feine Nadeln, die in Wasser leicht, weniger leicht in Aether löslich sind und sich nicht unzersetzt verflüchtigen (Gerike l. c.).

Beim Kochen der Sulfobenzolsäure mit Salpetersäure entsteht Nitrosulfobenzolsäure, deren Ammoniumsalz, $C_6H_4(NH_4)(NO_2)SO_3$,

bei Behandlung mit Schwefelammonium in sulfanilsaures Ammonium übergeführt werden soll (Laurent). — Nach Schmitt (Ann. 112, 118) entsteht nur eine mit der Sulfanilsäure isomere Säure, die sich zu derselben verhält wie das Benzalanin zur Anthranilsäure. — Brombenzol löst sich in rauchender Schwefelsäure und setzt beim Stehen an der Luft zerfliessliche Krystalle von Sulfobrombenzolsäure ab, deren wässrige Lösung auf Zusatz von Ammoniak schwer lösliche Krystalle des Ammoniumsalzes, $C_6H_4(NH_4)BrSO_3$, liefert (Couper).

Sulfobenzolchlorür, $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ SO_2'' \\ Cl \end{matrix}\right\}$. — Von Gerhardt und Chancel 1852 (Ann. 87, 299) durch Destillation des sulfobenzolsauren Natriums mit Phosphorchlorid dargestellt. — Es ist ein farbloses Liquidum von 1,378 spec. Gew. bei 23°, riecht etwas nach bitteren Mandeln, reizt dabei aber zum Husten und siedet bei 254°. Erhitzt man es 12 Stunden mit einer äquivalenten Menge sulfobenzolsauren Natriums auf 60° bis 80°, so lässt es sich mit Aether wieder unverändert ausziehen, das Anhydrid der Sulfobenzolsäure bildet sich nicht. — Mit wässrigem Ammoniak setzt sich das Sulfobenzolchlorür um in Chlorammonium und Sulfobenzolamid. — Das Sulfobenzolchlorür giebt bei Behandlung mit Zink und verdünnter Schwefelsäure eine Verbindung, C_6H_6S (Phenylsulfhydrat), ein farbloses, widerlich riechendes Liquidum, das mit Quecksilberoxyd sogleich C_6H_5HgS liefert; mit Phosphorchlorid giebt es ein Chlorid, C_6H_5Cl, aus welchem vielleicht der dem Benzylalkohol homologe Alkohol, C_6H_6O, erhalten werden kann (Vogt, Ann. 115, 352). — Zinkäthyl vereinigt sich mit dem Sulfobenzolchlorür zu einem festen Körper, der in verdünnten Säuren gelöst beim Abdampfen zolllange Prismen, $C_6H_6SO_2$ $\left\{\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ SO_2 \\ H \end{matrix}\right\}\right\}$, liefert; sie haben saure Reaction und tauschen den Wasserstoff gegen Metalle aus (Kalle, Ann. 115, 354).

Sulfobenzolamid, $\left.\begin{matrix} C_6H_5SO_2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\}N$. — Es ist von Gerhardt und Chiozza 1852 (Ann. 87, 296; Gerhardt, Traité de Chim. org. III, 74) entdeckt und ist von ihnen vorzugsweise benutzt um die Substitution der übrigen typischen H-Atome durch Säureradicale — die Bildung der secundären und tertiären Amide (§. 36) — zu studiren. — Man reibt das Sulfobenzolchlorür mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Ammonium zusammen, erwärmt bis zum Verschwinden des Geruchs des Chlorürs, wäscht mit kaltem Wasser und krystallisirt den Rückstand aus kochendem Weingeist um. — Perlmutterglänzende rhombische Blättchen, leicht löslich in heissem Alkohol und Ammoniak, nicht in Wasser, bei 128° schmelzend und unverändert sublimirend, bei etwa 180° sich zersetzend. — Die mit Ammoniak vermischte weingeistige Lösung giebt mit salpetersaurem Silber einen krystallinischen Niederschlag, $\left.\begin{matrix} C_6H_5SO_2 \\ Ag \\ H \end{matrix}\right\}N$, der mit Sulfobenzolchlorür Chlorsilber und Disulfobenzolamid, $\left.\begin{matrix} C_6H_5SO_2 \\ C_6H_5SO_2 \\ H \end{matrix}\right\}N$ —

aus Aether in Krystallen anschiessend —, bildet. Das Sulfobenzolamid liefert diese Verbindung beim Erhitzen mit dem Sulfobenzolchlorür nicht. — Durch Behandlung des Sulfobenzolamids mit Benzoylchlorür (bei 150⁰), Cumylchlorür oder Succinylchlorür gewinnt man krystallisirende Amide, welche die Formeln $\left.\begin{matrix}C_6H_5SO_2\\C_7H_5O\\H\end{matrix}\right\}N$, $\left.\begin{matrix}C_6H_5SO_2\\C_{10}H_{11}O\\H\end{matrix}\right\}$, $\left.\begin{matrix}C_6H_5SO_2\\C_4\overset{\prime\prime}{H}_4O_2\end{matrix}\right\}N$ besitzen; das Benzoyl-Sulfobenzolamid krystallisirt in glänzenden Nadeln, reagirt sauer, löst sich wenig in Wasser und Aether, leichter in heissem Alkohol, und löst sich auch in Ammoniak und den kohlensauren Alkalien. Die Lösung in kohlensaurem Natrium tritt nach dem Abdampfen an siedenden Alkohol eine Natriumverbindung, $\left.\begin{matrix}C_6H_5SO_2\\C_7H_5O\\Na\end{matrix}\right\}N$, ab, die aus der Lösung in Warzen krystallisirt. Die ammoniakalische Lösung wird von salpetersaurem Silber gefällt und der Niederschlag, $\left.\begin{matrix}C_6H_5SO_2\\C_7H_5O\\Ag\end{matrix}\right\}N$, krystallisirt aus heissem Wasser in glänzenden Nadeln. Rauchende Schwefelsäure löst das Benzoyl-Sulfobenzolamid in gelinder Wärme und auf Zusatz von wenig Wasser entstehen Krystalle, deren Lösung sauer reagirt und kohlensaure Salze zersetzt. — Die Silberverbindung des Benzoyl-Sulfobenzolamids wird von Acetylchlorür, Benzoylchlorür und Cumylchlorür in krystallisirende Amide übergeführt, deren Formeln $\left.\begin{matrix}C_6H_5SO_2\\C_7H_5O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}N$, $\left.\begin{matrix}C_6H_5S_2O_2\\C_7H_5O\\C_7H_5O\end{matrix}\right\}N$, $\left.\begin{matrix}C_6H_5SO_2\\C_7H_5O\\C_{10}H_{11}O\end{matrix}\right\}N$ sind, von Succinylchlorür in eine in kleinen Nadeln krystallisirende Verbindung, die sich vom Typus $\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$ ableitet: $\left.\begin{matrix}(C_6H_5SO_2)_2\\(C_7H_5O)_2\\C_4\overset{\prime\prime}{H}_4O_2\end{matrix}\right\}N_2$.

Die Einwirkung des Phosphorchlorids auf Sulfobenzolamid ist von Fittig (Ann. 106, 277) und Gerhardt (Ann. 108, 220) untersucht. Bei gelindem Erwärmen tritt unter reichlicher Chlorwasserstoffentwickelung Schmelzen des Gemisches ein und nach dem Erhitzen auf 150⁰ bleibt eine Flüssigkeit, die beim Erkalten zu grossen Prismen erstarrt und wahrscheinlich C_6H_6NSOCl $\left(\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\C_6H_5\\SO\end{matrix}\right\}N\\Cl\}\end{matrix}\right)$ zusammengesetzt ist. Von Wasser und Alkohol wird dieses Product mit Heftigkeit unter Wiedererzeugung von Sulfobenzolamid zersetzt, auch wasserfreier Aether wirkt ein; bei der Destillation geht unter Abscheidung von Kohle ein Oel über, das sich zum Theil in heissem Wasser löst, und diese Lösung setzt beim Erkalten wieder Krystalle von Sulfobenzolamid ab, zum Theil darin unlöslich ist und beim Uebergiessen mit Ammoniak in Sulfobenzolamid verwandelt wird. Von kohlensaurem Ammonium wird es ebenfalls zersetzt, die Masse löst sich in Wasser, setzt beim Verdunsten der Lösung glänzende Blättchen ab und auf Zusatz von Salzsäure ein Amid $\left(\left.\begin{matrix}H_3\\(C_6\overset{\prime}{H}_5)(\overset{\prime\prime}{S}O)\end{matrix}\right\}N_2\right)$; letzteres ist schwer in kaltem, leicht in heissem

Wasser löslich, krystallisirt aus diesem in perlmutterglänzenden Blättchen, reagirt sauer, bildet mit den Alkalien leicht lösliche, mit Barium und Silber schwer lösliche Salze (Fittig erhielt bei Behandlung des Chlorürs mit kohlensaurem Ammonium wieder Sulfobenzolamid).

Das Benzoyl-Sulfobenzolamid wird (Gerhardt l. c.) erst beim Erwärmen von Phosphorchlorid angegriffen; steigt die Temperatur nicht über 150°, so krystallisirt der beim Erkalten zähflüssig werdende Rückstand in schönen Tafeln, die Benzoyl-Sulfobenzolamidchlorür, $\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_6'H_5 \\ C_7'''H_5\end{matrix}\right\} N \\ \left.\begin{matrix}S''\Theta_2 \\ Cl\end{matrix}\right\}\end{matrix}\right.$, sind; wird über 150° erhitzt, so zerlegt sich diese Verbindung in Benzonitril (C_7H_5N) und Sulfobenzolchlorür. Das Benzoyl-Sulfobenzolamidchlorür zerlegt sich mit Wasser in Salzsäure und Benzoyl-Sulfobenzolamid und giebt beim Zusammenreiben mit kohlensaurem Ammonium Chlorammonium und ein Amid, $\left.\begin{matrix}H_2 \\ C_6'H_5 \\ C_7'''H_5 \\ S''\Theta_2\end{matrix}\right\} N_2$, das sich in kaltem Wasser nicht löst, aus heissem Weingeist in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirt und sich in Ammoniak wenig löst.

Sulfobenzolanilid, $\left.\begin{matrix}C_6H_5S\Theta_2 \\ C_6H_5 \\ H\end{matrix}\right\} N$ (Biffi, Ann. 91, 107. Gericke, Ann. 100, 217). — Es entsteht leicht aus Anilin und Sulfobenzolchlorür und krystallisirt aus der weingeistigen Lösung in schönen farblosen Pyramiden, die sich leicht in Aether, wenig in Weingeist lösen, bei 110° im trocknen Zustande und schon unter 100° im Wasser schmelzen.

Die aus Parabenzol dargestellte Sulfobenzolsäure krystallisirt im Vacuum schwierig in wenig zerfliesslichen Prismen, bildet mit Barium ein Salz, $C_6H_5BaS\Theta_3$, das im Vacuum zu einem kaum krystallinischen Gummi eintrocknet; und mit Kupfer ein Salz, $C_6H_5CuS\Theta_3$, das leicht löslich in Wasser ist, nur als eine durchscheinende, amorphe, bläuliche Masse erhalten werden kann und bei 100° getrocknet kein Krystallwasser mehr enthält (Church, Ann. 104, 111).

Disulfobenzolsäure, $\left.\begin{matrix}C_6''H_4 \\ S''\Theta_2 \\ S''\Theta_2 \\ H_2\end{matrix}\right\} \begin{matrix}\Theta \\ \Theta\end{matrix}$ (Buckton und Hofmann, Ann. 100, 155). — Sulfobenzolsäure wird auf dem Sandbade bis zu eintretender Bräunung erhitzt und mit dem gleichen Volum rauchender Schwefelsäure in einer Retorte zwei Stunden bei der Siedetemperatur erhalten, dann bis zum Volum der Sulfobenzolsäure abgedampft in Wasser gelöst, mit Bleioxyd neutralisirt und das Filtrat mit Schwefelwasserstoff zerlegt. — Die vom Schwefelblei getrennte farblose Flüssigkeit giebt nach der Neutralisation mit kohlensaurem Barium beim

Abdampfen eine unter dem Mikroskop krystallinisch erscheinende Masse, welche disulfobenzolsaures Barium, $C_6H_4Ba_2S_2O_6$, ist. — Benzonitril anhaltend mit rauchender Schwefelsäure erhitzt — wobei sich schweflige Säure entwickelt und Kohle abgeschieden wird — verwandelt sich in Sulfobenzoesäure und Disulfobenzolsäure. Aus dem Gemenge der sauren Bariumsalze krystallisirt zuerst saures sulfobenzoesaures Barium und in der Mutterlauge bringt Weingeist einen Niederschlag hervor, der nach dem Umkrystallisiren ziemlich reines disulfobenzolsaures Barium liefert.

Sulfotoluolsäure, $\left.\begin{matrix}C_7H_7\\ S''O_2\end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix}\\ H\end{matrix}\right\}O$. — Von Deville 1841 (Journ. f. prakt. Chem. 25, 339) dargestellt. — Man sättigt rauchende Schwefelsäure mit Toluol, verdünnt mit Wasser, filtrirt von der sich ausscheidenden krystallinischen Substanz — wahrscheinlich Sulfotoluid, $\left.\begin{matrix}C_7H_7\\ SO_2\\ C_7H_7\end{matrix}\right\}$ —, neutralisirt mit Blei und zerlegt die Lösung des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff. Das Filtrat wird zuerst im Wasserbade, dann im Vacuum concentrirt. — Die Sulfotoluolsäure scheidet sich in weissen, krystallinischen, zerfliesslichen Blättern ab, die ein Molecül Krystallwasser enthalten. — Die Salze der Sulfotoluolsäure sind leicht löslich. — Das Ammoniumsalz krystallisirt in kleinen Sternen. — Das Bariumsalz, $C_7H_7BaSO_3$, bildet krystallinische Schuppen.

Nitrosulfotoluolsäure stellte Church (Journ. f. prakt. Chem. 67, 45) aus Nitrotoluol und rauchender Schwefelsäure dar; das Bariumsalz ist $C_7H_6Ba(NO_2)SO_3$ zusammengesetzt.

Sulfotoluolamid, $\left.\begin{matrix}C_7H_7SO_2\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N$ (Fittig, Ann. 106, 279), wird wie das Sulfobenzolamid dargestellt und krystallisirt aus heissem Wasser in Nadeln oder Blättchen.

Sulfoxylolsäure, $\left.\begin{matrix}C_8H_9\\ S''O_2\end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix}\\ H\end{matrix}\right\}O$ (Church, Journ. f. prakt. Chem. 67, 45). — Die Lösung des Xylols in rauchender Schwefelsäure setzt nach einer Woche Krystalle von Sulfoxylolsäure ab, die an der Luft zerfliessen, aus Xylol gut krystallisiren, im Vacuum oder in Xyloldampf ohne Zersetzung geschmolzen werden können und ein in perlglänzenden Schuppen krystallisirendes Bariumsalz, $C_8H_9BaSO_3$, bilden.

Nitrosulfoxylolsäure (Church l. c.) bildet sich bei einstündiger Digestion des Nitroxylols mit rauchender Schwefelsäure bei 100°. — Das Bariumsalz, $C_8H_8Ba(NO_2)SO_3$, ist ein gelbes, krystallinisches Pulver.

Sulfocumolsäure, $\left.\begin{matrix}C_9H_{11}\\ S''O_2\end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix}\\ H\end{matrix}\right\}O$ (Cahours und Gerhardt, 1841, Ann. 38, 92). — Man löst 1 Th. Cumol in 2 Th. rauchender Schwefelsäure, verdünnt mit Wasser, neutralisirt mit kohlensaurem Barium u. s. w. — Die Salze der Sulfocumolsäure sind leicht löslich. — Das Bariumsalz,

$C_9H_{11}BaSO_3$, bildet perlglänzende Schuppen und löst sich in Wasser, absolutem Weingeist und Aether.

Sulfocymolsäure, $\left.\begin{matrix} C_{10}H_{13} \\ SO_2 \end{matrix}\right\} \atop \left.H\right\}O$. — Sie wurde 1841 von Cahours und Gerhardt (Ann. 38, 101) und von Delalande (Ann. 38, 342) dargestellt und 1857 von Sieveking (Ann. 106, 257) untersucht. — Darstellung wie die der übrigen Sulfosäuren. — Die Sulfocymolsäure bildet kleine zerfliessliche Krystalle, die von rauchender Salpetersäure in Nitrosulfocymolsäure verwandelt werden. Die Salze sind alle leicht löslich. — Das Bariumsalz, $C_{10}H_{13}BaSO_3 + H_2O$ oder $2(C_{10}H_{13}BaSO_3) + 3H_2O$, krystallisirt in perlglänzenden Blättchen, die sich leicht in Weingeist und Aether lösen. — Das Bleisalz, $C_{10}H_{13}PbSO_3 + 2H_2O$, schiesst in perlglänzenden Blättchen an.

§. 425. Petrol, C_8H_{10} (Bussenius und Eisenstuck, Ann. 113, 151). — Dieser im Sehnder Steinöl vorkommende Kohlenwasserstoff ist noch nicht isolirt worden. Er scheint in grösster Menge in dem zwischen 120° und 140° siedenden Theil des Steinöls enthalten, welcher mit einer Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure behandelt das Trinitropetrol, $C_8H_7(NO_2)_3$, liefert.

In eine mit Vorlage versehene tubulirte Retorte bringt man 2 Th. concentrirter Schwefelsäure, 1 Th. Salpetersäure (1,5 spec. Gew.) und auf die Oberfläche der Flüssigkeit 2 Th. des Steinöls mit der Vorsicht, dass nicht sogleich Mischung eintritt, welche starkes Erhitzen und Verkohlen zur Folge haben würde. Nach 24 Stunden hat sich zwischen der Säure und dem Oel das Trinitropetrol krystallinisch abgeschieden, welches man auf einem mit Glasstückchen verstopften Trichter sammelt, mit Wasser wäscht und mit wenig Weingeist gelinde erwärmt; die in dem Weingeist vertheilten Krystalle bringt man auf ein Leinwandfilter, presst sie zwischen Papier und reinigt sie durch wiederholtes Umkrystallisiren aus kochendem Weingeist. — Das Trinitropetrol krystallisirt in langen, weissen Nadeln, schmilzt bei 169°, erstarrt bei 156°, sublimirt bei ungefähr 175° und verpufft in höherer Temperatur; in Wasser ist es nicht, in Aether, Benzol und kaltem Weingeist wenig, in kochendem Weingeist mehr (in 16 Th.) löslich. Von Schwefelammonium wird es verwandelt in

Nitropetroldiamin, $\left.\begin{matrix} C_8H_7(NO_2) \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\}N_2$. — Das Trinitropetrol wird in einer tubulirten Retorte mit weingeistigem Schwefelammonium übergossen, anhaltend Schwefelwasserstoff durchgeleitet und zuletzt gelinde erwärmt; nach einiger Zeit scheidet sich plötzlich Schwefel ab, worauf man den Weingeist und das überschüssige Schwefelammonium durch Destillation entfernt und den Rückstand mehreremal mit Weingeist auskocht. Aus der Lösung krystallisirt das Nitropetroldiamin heraus, das abgepresst, in Salzsäure gelöst, aus der salzsauren Lösung mit Ammoniak gefällt und endlich aus Weingeist umkrystallisirt wird. (In der Salzsäure bleibt eine unten zu beschreibende Verbindung ungelöst.) — Das Nitropetroldiamin krystallisirt in zolllangen, orangerothen Prismen, sublimirt bei 210°, schmilzt bei 215° und zersetzt sich in höherer Temperatur; in Wasser ist es nicht, in kaltem Weingeist wenig, in kochendem Weingeist leichter löslich. — Mit Säuren vereinigt es sich in ver-

schiedenen Verhältnissen. — Schwefelsaures Nitropetroldiamin: 1) $C_8H_{11}(NO_2)N_2, SH_2O_4$. Die Base wird mit heissem Wasser übergossen und Schwefelsäure bis zur vollständigen Lösung hinzugetropft; beim Erkalten krystallisirt diese Verbindung in ziemlich grossen gelblichen Prismen, die von Wasser zersetzt werden. 2) $C_8H_{11}(NO_2)N_2, 2SH_2O_4 + 2H_2O$. Es krystallisirt aus der Mutterlauge des vorigen Salzes beim langsamen Verdunsten über Schwefelsäure in grossen tafelförmigen Krystallen. 3) $2C_8H_{11}(NO_2)N_2, SH_2O_4 + 2H_2O$. Das Nitropetroldiamin wird mit nur so viel verdünnter Schwefelsäure gekocht, dass ein Theil ungelöst bleibt, die heiss filtrirte Flüssigkeit erstarrt nach einiger Zeit unter Abscheidung gelblicher Blättchen. — Salzsaures Nitropetroldiamin. Es sind zwei Verbindungen $C_8H_{11}(NO_2)N_2, 2HCl$ und $C_8H_{11}(NO_2)N_2, HCl$ bekannt. Die mit Platinchlorid vermischte salzsaure Lösung liefert beim Verdunsten über Schwefelsäure goldgelbe, sechsseitige, mikroskopische Tafeln, $C_8H_{11}(NO_2)N_2, 2HCl, 2PtCl_2 + 3H_2O$, die von Wasser unter Abscheidung der freien Base zersetzt werden.

Das Nitropetroldiamin liefert bei mehrtägigem Erhitzen mit Jodäthyl auf 110° eine Verbindung, $\left.\begin{array}{l}C_8H_7(NO_2)\\(C_2H_5)_2\\(C_2H_5)H\end{array}\right\}N_2, HJ$, die aus heissem Wasser in rothen Prismen anschiesst und aus deren Lösung Ammoniak Triäthylnitropetroldiamin in flimmernden citronengelben Schuppen fällt. Aus der Lösung in Weingeist und Aether scheidet es sich beim Verdampfen in Oeltropfen ab, die erst nach langer Zeit wieder krystallinisch erstarren. — Die salzsaure Lösung setzt nach dem Vermischen mit Platinchlorid büschelförmig gruppirte feine Nadeln ab, die schwachröthliche oder goldgelbe Farbe besitzen und $C_8H_8(NO_2)(C_2H_5)_3N_2, HCl, PtCl_2$ zusammengesetzt sind.

Bei der Einwirkung des Schwefelammoniums auf Trinitropetrol bildet sich mit dem Nitropetroldiamin eine in Salzsäure unlösliche, aus Alkohol in gelben Nadeln krystallisirende Verbindung, die nur durch oft wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist vom Schwefel zu befreien ist; die Zusammensetzung scheint $2(C_9H_9[NO_2]_2N) + H_2O$ zu sein. Sie löst sich nicht in Wasser, den Alkalien und verdünnten Säuren, wenig in Alkohol, Aether und Chloroform, leichter in heissen concentrirten Säuren und schmilzt bei 191° bis 192°. Mit trocknem Chlorwasserstoff bildet sie eine weisse Verbindung, die an der Luft den Chlorwasserstoff wieder verliert und gelb wird.

Bei der Rectification des mit Schwefelsäure und Salpetersäure behandelten Steinöls bleibt ein dickes gelbes Oel, aus dem sich beim Stehen perlmutterglänzende Krystalle absetzen; sie sind isomerisch mit dem Trinitropetrol, schmelzen aber schon unter 100°. Bei einer anderen Darstellung gewannen Bussenius und Eisenstuck aus demselben Oel ähnlich aussehende Krystalle, die bei 155° bis 156° schmelzen und deren Zusammensetzung sehr nahe zur Formel $C_9H_9(NO_2)_3$ passte, wonach sie mit dem Trinitropetrol homolog wären. Sie lieferten mit Schwefelammonium eine in orangerothen flimmernden Blättchen krystallisirende Basis, $C_9H_{13}(NO_2)N_2$, die bei 208° schmolz und bei 200° wieder erstarrte.

Einbasische Säuren, $\left.\begin{matrix}C_n H_{2n-9} O\\ H\end{matrix}\right\} O$.

§. 426.

	Formel und Gewicht eines Moleculs.		Schmelzpunkt.	Siedepunkt.	Spec. Gewicht.	Spec. Gew. d. Dampfes (ber.).	Spec. Volumen (ber.).
Benzoesäure ...	$\left.\begin{matrix}C_7 H_5 O\\ H\end{matrix}\right\} O$	122	121°	250°	1,201 (bei 21°)	4,22	130
Salylsäure	$\left.\begin{matrix}C_7 H_5 O\\ H\end{matrix}\right\} O$	122	119° (114°,5)			4,22	130
αToluylsäure ...	$\left.\begin{matrix}C_8 H_7 O\\ H\end{matrix}\right\} O$	136	76°,5	265°,5		4,71	152
βToluylsäure ...	$\left.\begin{matrix}C_8 H_7 O\\ H\end{matrix}\right\} O$	136	über 100°			4,71	152
Cuminsäure	$\left.\begin{matrix}C_{10} H_{11} O\\ H\end{matrix}\right\} O$	164	113°	über 250°		5,68	196

Diese unzersetzt schmelzenden und siedenden aromatischen Säuren besitzen alle, namentlich in höherer Temperatur, einen eigenthümlichen Geruch, sind schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. — Von zweien kennt man mehrere Modificationen, die sich in der Krystallform, dem Schmelzpunkt, der Löslichkeit in Wasser und in einigen Salzen unterscheiden; von den Modificationen der Benzoesäure ist bekannt, dass sie sich in einander überführen lassen.

In ihren Metamorphosen zeigen sie grosse Aehnlichkeit mit den fetten Säuren, $\left.\begin{matrix}C_n H_{2n-1} O\\ H\end{matrix}\right\} O$ (§. 113) und wir nehmen für beide Gruppen dieselbe Constitution an. Obgleich noch keine dieser aromatischen Säuren direct aus Kohlensäure und der Metallverbindung eines Alkoholradicals dargestellt ist, z. B. die Toluylsäure noch nicht nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_7 H_7\\ Na\end{matrix}\right\} + C O_2 = \left.\begin{matrix}C_7 H_7\\ C O\\ Na\end{matrix}\right\} O,$$

Natriumbenzylat oder Natriumcressylat. — Toluylsaures Natrium.

welche der Bildung der Essigsäure:

$$\left.\begin{matrix}C H_3\\ Na\end{matrix}\right\} + C O_2 = \left.\begin{matrix}C H_3\\ C O_2\\ Na\end{matrix}\right\} O,$$

Natriummethylat. — Essigsaures Natrium.

entsprechen würde, so machen doch viele Reactionen für die Toluylsäure oder Benzoesäure die durch obige rationelle Formel ausgedrückte

Constitution wahrscheinlich, namentlich auch die Bildung der Benzoesäure aus Cyanphenyl beim Kochen mit Alkalien:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\ CN\end{matrix}\right\} + 2H_2O = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\ CO\\ H\end{matrix}\right\}O + NH_3.$$

Cyanphenyl, Benzonitril. — Benzoesäure.

Benzoesäure lässt sich also auch betrachten als Ameisensäure, in der H durch C_6H_5 substituirt ist: $\left.\begin{matrix}C(C_6H_5)O\\ H\end{matrix}\right\}O$.

Die aromatischen Säuren finden sich frei und gebunden im Thier- und Pflanzenreich, z. B. Benzoesäure im Harn und vielen Harzen. — Künstlich lassen sie sich nach vielen Methoden aus anderen Verbindungen darstellen, die zum Theil schon früher angegeben sind:

Aus den Alkoholen, $C_nH_{2n-6}O$ (§. 412), entsteht eine aromatische Säure mit gleichem Kohlenstoffgehalt bei der Oxydation oder beim Erhitzen mit concentrirtem weingeistigem Kali (aus Benzylalkohol entsteht Benzoesäure). — Aus denselben Alkoholen wird eine Säure mit 1 At. C mehr erhalten, wenn das Cyanür dieses Alkohols mit Kali gekocht wird (aus Benzylcyanür entsteht Toluylsäure).

Aus den Kohlenwasserstoffen, C_nH_{2n-6} (§. 414), bildet sich eine Säure, die 1 At. C mehr enthält, wenn das erste Chlorsubstitut in das Cyanür verwandelt und dieses mit weingeistigem Kali gekocht wird (aus Cyantoluol entsteht Toluylsäure). Einige dieser Kohlenwasserstoffe liefern beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure eine aromatische Säure, welche 2 At. C weniger enthält (aus Cymol entsteht Toluylsäure).

Die Aldehyde der aromatischen Säuren, $C_nH_{2n-8}O$, die in einigen flüchtigen Oelen vorkommen, liefern bei der Oxydation eine aromatische Säure mit gleichem Kohlenstoffgehalt (aus Bittermandelöl entsteht Benzoesäure).

Viele organische Verbindungen geben bei Behandlung mit gewissen Reagentien diese aromatischen Säuren; es kann z. B. die Benzoesäure aus der Hippursäure, Zimmtsäure, dem Populin; die Toluylsäure aus der Vulpinsäure dargestellt werden.

Viele Salze der aromatischen Säuren liefern bei der Destillation für sich oder mit Aetzkalk Acetone und Kohlenwasserstoffe, C_nH_{2n-6}; die Hauptzersetzung geschieht in der Regel nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\ CO\\ H\end{matrix}\right\}O = CO_2 + C_6H_6.$$

Benzoesäure. — Benzol.

Wird das Salz nach dem Vermischen mit einem ameisensauren Salze destillirt, so geht ein Aldehyd über, Benzoesäure z. B. liefert Bittermandelöl (vergl. S. 229).

Mit Chlor und Brom entstehen Substitutionsproducte, ebenso beim Kochen mit Salpetersäure oder mit einer Mischung von Schwefelsäure

und Salpetersäure; aus der Benzoesäure können die beiden Nitroverbindungen $C_7H_5(N\Theta_2)\Theta_2$ und $C_7H_4(N\Theta_2)_2\Theta_2$ dargestellt werden. Reducirende Substanzen, z. B. Schwefelammonium, verwandeln diese Nitroverbindungen in Producte, welche den Alaninen (§. 159) entsprechen. Aus der Nitrobenzoesäure entsteht das Benzalanin, $\left.\begin{matrix} \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} N \\ C''\Theta \\ \left.\begin{matrix} C_6H_4 \\ H \end{matrix}\right\} \Theta \end{matrix}\right\}$, welches sich zur Benzoesäure verhält, wie das Glycocoll zur Essigsäure.

Concentrirte Schwefelsäure oder Schwefelsäureanhydrid bildet mit den aromatischen Säuren zweibasische Sulfosäure:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C''\Theta \\ H \end{matrix}\right\}\Theta + S''\Theta_2, \Theta = \left.\begin{matrix} C_6H_4 \\ C''\Theta \\ S''\Theta_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\}\begin{matrix} \Theta \\ \Theta \end{matrix},$$

Benzoesäure. Sulfobenzoesäure.

die beim Erhitzen mit überschüssiger Schwefelsäure unter Kohlensäureentwickelung in Disulfosäuren übergehen (§. 414).

Ueber die Bildung der zusammengesetzten Aether, Anhydride, Chlorüre und Amide vergleiche man §. 33, 5 und 2; §. 32, 1; §. 36, 1.

§. 427. **Benzoesäure**, $\left.\begin{matrix} C_7H_5\Theta \\ H \end{matrix}\right\}\Theta$. — Sie wurde zu Anfang des siebzehnten Jahrhunderts (von Vigenère) im Benzoeharz entdeckt, woraus sie zuerst durch Destillation für sich oder mit Wasser und Weingeist und dann durch Extraction mit Weingeist (Hagedorn 1671) oder Kalkmilch (Scheele 1775) gewonnen wurde. Später wies man sie auch im Harne nach (Rouelle 1776, Scheele 1785). — Die Benzoesäure findet sich im Benzoeharz (einige Sorten enthalten nach Kolbe und Lautemann [Ann. 115, 113] eine andere Säure), Drachenblut, Tolubalsam, Harz von Xanthorrhoea hastilis u. s. w.; im Castoreum, in frischem und namentlich gefaultem Harn (eben gelassenem Kuhharn kann sie durch Schütteln mit Aether entzogen werden) u. s. w. — Durch Oxydation entsteht sie aus Benzaldehyd (Bittermandelöl), Benzalkohol, Cumol, Zimmtaldehyd und Zimmtsäure, den Proteinsubstanzen; aus Chinasäure bildet sie sich bei trockner Destillation, aus Hippursäure durch Kochen mit Säuren und Alkalien u. s. w.

In einem flachen eisernen Gefäss von etwa 8 Zoll Durchmesser und 2 Zoll Höhe, auf welchem ein flacher, gut schliessender Trichter von Weissblech, mit weiter nur 1 Zoll hoher Oeffnung befestigt ist, wird grob gepulvertes Benzoeharz langsam erhitzt, von Zeit zu Zeit erkalten gelassen und das Harz umgestochen. Die durch die Oeffnung des Trichters sublimirende Benzoesäure sammelt man in einem geräumigen Kasten aus Holz oder Pappe, der auf der Oeffnung des Trichters befestigt ist (Mohr, Ann. 29, 177). — 8 Th. gepulvertes Benzoeharz werden mit 2 Th. Kalkhydrat und 16 Th. Wasser unter häufigem Umrühren 24 Stunden digerirt, dann nach Zusatz von noch 100 Th. Wasser einige Zeit gekocht, colirt und der Rückstand noch einige Mal mit Wasser ausgekocht; die

auf 32 Th. eingedampfte klare Flüssigkeit wird mit etwas überschüssiger Salzsäure vermischt und die nach dem Erkalten abgeschiedene Benzoesäure aus heissem Wasser umkrystallisirt (Wittstein). — Gepulvertes Benzoeharz wird in dem gleichen Volum Alkohol von 90 Proc. in der Wärme gelöst, rauchende Salzsäure bis zur beginnenden Fällung zugesetzt und destillirt; den Rückstand destillirt man nochmals nach Zusatz von Wasser, so lange Benzoeäther übergeht, digerirt die vereinigten Destillate zur Zersetzung dieses Aethers mit Natronlauge und fällt endlich die Benzoesäure mit Salzsäure (Wöhler, Ann. 49, 245). — Hippursäure kocht man eine Stunde mit concentrirter Salzsäure, sammelt nach vollständigem Erkalten die abgeschiedene Benzoesäure und reinigt sie durch Sublimation oder Destillation (die von der Benzoesäure abfiltrirte salzsaure Flüssigkeit wird auf Glycocoll verarbeitet, §. 160) (Dessaignes, Ann. 58, 322).

Die Benzoesäure sublimirt in ziemlich grossen, dünnen, weissen, undurchsichtigen Nadeln oder Blättchen, bildet bei freiwilligem Verdunsten ihrer weingeistigen oder ätherischen Lösung grössere Krystalle, schmeckt schwach sauer, schmilzt bei 121°, sublimirt in etwas höherer Temperatur und siedet bei 250°; die Dämpfe reizen stark zum Husten. Das specifische Gewicht der geschmolzenen Benzoesäure bei 121°,4 gegen das des Wassers bei 0° ist 1,0838, die feste Säure hat bei 21° das spec. Gew. 1,201. — Bei 0° löst sich 1 Th. Benzoesäure in 607 Th. Wasser, bei 100° in etwa 12 Th. Wasser, in Alkohol und Aether ist sie leicht löslich; sie schmilzt beim Kochen mit weniger Wasser als zur Lösung erforderlich ist und verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen.

Die Dämpfe der Benzoesäure, durch ein mit Bimsteinstückchen gefülltes, rothglühendes Rohr geleitet, zerfallen in Kohlensäure und Benzin; bei zu starkem Erhitzen entstehen noch Naphthalin und brenzliche Producte (Barreswil und Boudault). Dieselben Producte zugleich mit Benzophenon treten bei der Destillation der Benzoesäure mit überschüssigem Kalk auf (Mitscherlich, Ann. 9, 39).

Mit concentrirter Schwefelsäure oder Schwefelsäureanhydrid bildet sie Sulfobenzoesäure. Beim Erwärmen mit Bleisuperoxyd und mässig concentrirter Schwefelsäure wird der grösste Theil des Kohlenstoffs als Kohlensäure entwickelt. Chlor und Brom wirken nur langsam auf die Benzoesäure ein, damit Chlor- und Bromsubstitutionsproducte bildend; Salzsäure und chlorsaures Kalium oder Chlorkalk verwandeln sie ebenfalls in ein Chlorsubstitutionsproduct. Bei der Destillation mit Phosphorchlorid entsteht Benzoylchlorür.

Verdünnte Salpetersäure lässt die Benzoesäure unverändert, bei anhaltendem Erhitzen mit concentrirter Salpetersäure oder Eintragen in ein Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure wird sie in Nitrobenzoesäure, bei mehrstündigem Kochen mit diesem Gemisch in Binitrobenzoesäure verwandelt.

Eine heisse, wässrige Lösung der Benzoesäure, mit Natriumamalgam behandelt, liefert Bittermandelöl, ein indifferentes krystallinisch erstarrendes Oel und eine ölige, wenig flüchtige Säure. Die alkalische Lösung der Benzoesäure scheint mit Natriumamalgam mehrere Säuren zu liefern (Kolbe, Ann. 118, 122).

Die verschluckte Benzoesäure tritt im Harn als Hippursäure wieder auf.

Die meisten benzoesauren Salze sind leicht löslich in Wasser und Weingeist; auf Zusatz einer stärkeren Säure zur wässrigen Lösung entsteht zuerst eine milchige Trübung, die darauf unter Abscheidung krystallinischer Benzoesäure wieder verschwindet. Die wässrige Lösung der Salze giebt mit Höllenstein und Bleizucker weisse, mit Eisenchlorid einen isabellfarbenen Niederschlag. — Bei der trocknen Destillation vieler benzoesauren Salze bilden sich Kohlensäure, Benzol, Benzophenon, dem Naphthalin ähnliche Kohlenwasserstoffe und andere Producte (vergl. benzoesaures Kupfer).

Benzoesaures Ammonium entsteht beim Auflösen von Benzoesäure in erwärmter concentrirter Ammoniakflüssigkeit und ist schwierig in Krystallen zu erhalten; beim Verdunsten der Lösung entweicht Ammoniak und es krystallisirt ein schwerer lösliches saures Salz (Verbindung von Benzoesäure mit dem neutralen Salz) heraus. Das trockne benzoesaure Ammonium zerfällt bei der Destillation für sich oder über glühenden Baryt geleitet in Benzonitril und Wasser.

Benzoesaures Kalium, $2(C_7H_5KO_2) + H_2O$, krystallisirt aus der heissen weingeistigen Lösung in büschelförmig vereinigten Nadeln. Bei der Darstellung des Essigsäureanhydrids aus Chlorbenzoyl und essigsaurem Kalium bleibt im Rückstande ein saures Salz, $C_7H_5KO_2, C_7H_6O_2$, das aus heissem Weingeist in perlmutterglänzenden Blättchen anschiesst.

Benzoesaures Barium, $C_7H_5BaO_2, H_2O$. Ziemlich leicht lösliche, perlmutterglänzende Blättchen, die über Schwefelsäure oder bei 100° das Krystallwasser verlieren.

Benzoesaures Calcium, $2(C_7H_5CaO_2) + 3H_2O$. Zolllange, atlasglänzende Nadeln.

Benzoesaures Blei, $2(C_7H_5PbO_2) + H_2O$. Krystallinischer Niederschlag, der aus einer heissen Lösung in verdünnter Essigsäure sich beim Erkalten in glänzenden Schuppen absetzt.

Benzoesaures Kupfer. Bläulicher, beim Trocknen grün werdender Niederschlag. Bei trockner Destillation liefert er Kohlensäure, Benzoesäure, Benzol, Phenylalkohol, Phenyläther, Benzoesäure-Phenyläther, und wenn die Temperatur nicht zu hoch steigt, bleibt im Rückstande Salicylsäure (Ettling und Stenhouse, Ann. 53, 77 und 99. List und Limpricht, Ann. 90, 190).

Benzoesaures Silber, $C_7H_5AgO_2$. Weisser Niederschlag, der sich in kochendem Wasser löst und daraus in glänzenden Krystallblättchen anschiesst.

Salylsäure. Eine der Benzoesäure sehr ähnliche isomerische Säure hat Kolbe (Ann. 115, 187) aus der Chlorbenzoesäure dargestellt, deren Chlorid sich bei der Destillation der Salicylsäure mit Phosphorchlorid bildet. Einige Eigenschaften der auf gleiche Weise dargestellten Salylsäure führt Kekulé (Ann. 117, 158) noch an. Dieselbe Säure erhielt Griess (Ann. 117, 1) aus dem Benzalanin und dem Azobenzalanin und Otto aus der Chlorbenzoesäure und Bichlorbenzoesäure, die aus Mono- und Bichlorhippursäure dargestellt waren. — Natriumamalgam wird mit einer ziemlich gesättigten heissen wässrigen Lösung der Chlorsalylsäure übergossen und damit 12 bis 24 Stunden unter beständigem Erhitzen in Berührung gelassen, dann die alkoholische vom Quecksilber abgegossene Flüssigkeit mit Salzsäure übersättigt und die gefällte Salylsäure aus heissem Wasser umkrystallisirt (Kolbe, Otto). — Die heisse weingeistige Lösung des Benzalanins wird mit kochendem vorher mit salpetriger Säure gesättigtem Alkohol gemischt, während des Siedens noch salpetrige Säure hindurchgeleitet und nach dem Aufhören der Stickgasentwickelung der Weingeist durch Destillation entfernt; aus dem Rückstande gewinnt man durch Sublimation oder Krystallisation die reine Salylsäure.

Aehnlich verfährt man bei der Darstellung dieser Säure aus dem Azobenzalanin (Griess). — Die Salylsäure setzt sich aus heisser wässriger Lösung in kleinen meist mikroskopischen Krystallnadeln ab und wird beim freiwilligen Verdunsten einer Lösung in verdünntem Alkohol in zu Sternen gruppirten kleinen Nadeln erhalten; sie schmilzt bei 119° (Kolbe; 114°,5 Kekulé) und liefert bei der Sublimation der Benzoesäure sehr ähnliche Krystalle. Bei 0° lösen 237 Th. Wasser 1 Th. Säure, in heissem Wasser ist sie weit leichter löslich und beim Kochen mit weniger Wasser, als zur Lösung erforderlich ist, schmilzt der ungelöste Theil (wie auch bei der Benzoesäure Kekulé, Otto); beim Erkalten der heissen Lösung tritt zuerst milchige Trübung ein, welche später unter Abscheidung von Krystallflocken wieder verschwindet (Benzoesäure zeigt dieses Verhalten nicht, Kolbe; oder zeigt die milchige Trübung nur einen Augenblick, worauf die Flüssigkeit krystallinisch erstarrt, Otto). In Alkohol und Aether ist sie leicht löslich. — Die Salze sind leichter löslich, als die der Benzoesäure und weichen in einigen Eigenschaften von diesen ab. — Das Bariumsalz, $\text{€}_7H_5Ba\Theta_2,H_2\Theta$, schiesst in concentrisch gruppirten, zu harten Warzen vereinigten Krystallen an. — Das Calciumsalz, $2(\text{€}_7H_5Ca\Theta_2),3H_2\Theta$, bildet harte Warzen (das Calciumsalz der Benzoesäure krystallisirt beim Erkalten der wässrigen Lösung in zolllangen, atlasglänzenden Nadeln). — Das Silbersalz, $\text{€}_7H_5Ag\Theta_2$, ist ein krystallinischer Niederschlag, der aus kochendem Wasser in Blättchen anschiesst (Kolbe erhielt beim Kochen der Salylsäurelösung mit kohlensaurem Silber ein Salz, das annähernd $\text{€}_7H_5Ag\Theta_2,\text{€}_7H_6\Theta_2$ zusammengesetzt war). — Kupfervitriol erzeugt in der ammoniakalischen Salylsäurelösung einen blassblauen, amorphen Niederschlag (das Kupfersalz der gewöhnlichen Benzoesäure scheidet sich krystallinisch ab).

Benzoesäure aus Bittermandelöl mit weingeistigem Kali dargestellt. — Gregory (Ann. 87, 125) führt schon von dem Kaliumsalz dieser Benzoesäure an, dass es in Alkohol leicht löslich ist (während das der gewöhnlichen Benzoesäure sich nicht darin auflöst) und leicht und schön krystallisirt. Otto (Inauguraldiss., Greifswald 1861) fand Schmelzpunkt und Löslichkeit in Wasser von 0° bei dieser Säure wie bei der gewöhnlichen Benzoesäure, bei den Salzen aber bedeutende Abweichungen.

Das Kaliumsalz, $\text{€}_7H_5K\Theta_2 + 3H_2\Theta$, krystallisirt aus Alkohol in grossen durchsichtigen Blättern, verliert das Krystallwasser schon bei 100°, löst sich leicht in Weingeist und (auf wasserfreies Salz berechnet) in 1,5 Th. Wasser von 12° (das Kaliumsalz der gewöhnlichen Benzoesäure krystallisirt nach demselben ganz ähnlich, ist aber $\text{€}_7H_5K\Theta_2 + 7H_2\Theta$ zusammengesetzt, verliert das Krystallwasser nicht bei 100°, sondern erst bei 150° schwierig und bedarf 26,5 Th. Wasser von 12° zur Lösung).

Das Calciumsalz krystallisirt in kleinen, kugelig zusammengewachsenen Nadeln, die in 37,7 Th. Wasser von 12° löslich sind (das Calciumsalz der gewöhnlichen Benzoesäure löst sich in 28,6 Th. Wasser von 12°).

Benzoesäure aus Chlorbenzoesäure mit Natriumamalgam dargestellt; die Chlorbenzoesäure war aus gewöhnlicher Benzoesäure mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium erhalten. — Sie krystallisirt nie in deutlichen Krystallen, schmilzt bei 114° bis 115°, scheidet sich aus der heissen wässrigen Lösung zuerst milchig ab und löst sich schon in 123,7 Th. Wasser von 0°. — Das Calciumsalz schiesst in warzenförmigen Krystallen mit wechselndem Krystallwassergehalt an. Die sublimirte

Säure liefert ein Salz — $2(C_7H_5CaO_2) + 3H_2O$ —, welches deutliche, zu Kugeln vereinigte Nadeln bildet. Ein Theil des Salzes ($C_7H_5CaO_2$) löst sich in 14,4 Th. Wasser von 12° (Otto).

Beim Kochen des Terpentinöls mit Salpetersäure und Ausziehen des entstandenen Harzes mit Wasser hat Caillot (Ann. 64, 376) eine der Benzoesäure sehr ähnliche Säure gewonnen, die er Terebenzinsäure nennt und für welche er die nicht zulässige Formel $C_7H_7O_2$ giebt. Sie bildet weisse Nadeln, schmilzt bei 169°, siedet bei weit höherer Temperatur als Benzoesäure und bildet einen bei 130°(?) siedenden Aether.

§. 428. Chlorbenzoesäure, Chlorsalylsäure, $C_7H_5ClO_2$. — Es sind verschiedene mit ungleichen Eigenschaften begabte Verbindungen von dieser Zusammensetzung bekannt. Herzog stellte 1840 zuerst eine Chlorbenzoesäure durch Einwirkung des Chlorgases auf Benzoesäure im Sonnenlicht dar, unterwarf sie aber nicht der Analyse. Stenhouse (Ann. 55, 1) will ein Gemenge von ein-, zwei- und dreifach gechlorter Benzoesäure durch Behandeln heisser Benzoesäure- oder Zimmtsäurelösung mit Chlorgas, oder chlorsaurem Kalium und Salzsäure, oder Chlorkalk erhalten haben, trennte dieselben jedoch nicht. Field (Ann. 65, 55) bekam dagegen bei mehrtägigem Kochen der Benzoesäure mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium nur das Product $C_7H_5ClO_2$ und Otto (Inauguraldiss.) bestätigte die Richtigkeit dieser letzten Beobachtung. Chiozza (Ann. 83, 317) erhielt bei der Destillation der Salicylsäure mit Phosphorchlorid das Chlorür der Chlorbenzoesäure, welche später von Kolbe und Lautemann (Ann. 115, 183) und Kekulé (Ann. 117, 145) näher untersucht und von Kolbe und Lautemann Chlorsalylsäure genannt wurde. Otto stellte aus der Chlorhippursäure durch Kochen mit Salzsäure eine, wie es scheint, mit der Chlorsalylsäure identische Säure dar. Limpricht und Uslar (Ann. 102, 259) stellten eine von der vorigen (der Chlorsalylsäure) sehr abweichende Säure aus der Sulfobenzoesäure und wahrscheinlich dieselbe (Ann. 106, 35) aus dem Chlorcyanphenyl durch Kochen mit Salpetersäure dar. Griess (Ann. 113, 335; 117, 13) erhielt bei Zersetzung des Azobenzalanins mit Salzsäure eine Chlorbenzoesäure, die im Schmelzpunkte mit der aus Sulfobenzoesäure gewonnenen übereinstimmte. Eine Chlorbenzoesäure mit dem gleichen Schmelzpunkte bildet sich auch bei Behandlung der Benzoesäure aus Bittermandelöl (S. 810) mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium (Otto).

Nur die aus Sulfobenzoesäure, Salicylsäure und Hippursäure erhaltenen Säuren sind näher untersucht, vielleicht werden noch andere Modificationen unter den auf anderen Wegen gewonnenen Chlorbenzoesäuren aufgefunden.

Chlorbenzoesäure aus Sulfobenzoesäure.

In einer Retorte unterwirft man 1 Th. trockner Sulfobenzoesäure mit 2 Th. Phosphorchlorid der Destillation, entfernt aus dem Destillat durch Erhitzen auf 170° den grössten Theil des Phosphoroxychlorids und verwandelt das zurückbleibende Chlorbenzoylchlorür durch mehrstündiges Kochen mit Wasser in Chlorbenzoesäure, oder kocht das Chlorbenzoylchlorür mit Kalilauge und fällt die Chlorbenzoesäure mit Salzsäure. Sie wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt. — Kleine gelbliche oder weisse Nadeln, deren Schmelz-

punkt zu 140° (Limpricht und Uslar) und 152° (Kolbe und Lautemann, Griess) angegeben ist, die schon in niedrigerer Temperatur sublimiren, sich in 2840 Th. Wasser bei 0°, leichter in kochendem Wasser, Weingeist und Aether lösen. Die heisse wässrige Lösung wird von Natriumamalgam nicht oder nur sehr schwierig verändert. Die trockne Säure liefert beim Schmelzen mit Kalihydrat Salicylsäure (durch die Eisenreaction zu erkennen). Rauchende Salpetersäure verwandelt sie in Nitrochlorbenzoesäure. — Das Kalium- und Natriumsalz trocknen zu gummigen Massen ein. — Das Bariumsalz, $2(C_7H_4ClBaO_2),3H_2O$, bildet leicht lösliche, nadelförmige, das Calciumsalz, $2(C_7H_4ClCaO_2),3H_2O$, leicht lösliche schuppige Krystalle. — Das Silbersalz, $C_7H_4ClAgO_2$, ist ein aus mikroskopischen Nadeln bestehender Niederschlag.

Chlorbenzoesäure aus Salicylsäure, Chlorsalylsäure.

Salicylsäure oder Gaultheriaöl wird mit Phosphorchlorid (von jedem 1 Mol.) destillirt und der zwischen 200° bis 250° siedende Theil (Chlorsalylchlorür) durch Behandlung mit heissem Wasser in Chlorsalylsäure verwandelt (Chiozza, Kekulé). — Da der so dargestellten Chlorsalylsäure (nach Kolbe und Lautemann) noch Salicylsäure beigemengt ist, die schwierig entfernt werden kann, so erhitzt man vortheilhafter 1 Mol. salicylsaures Natrium mit 2 Mol. Phosphorchlorid und zerlegt den über 240° siedenden Theil des Destillats mit kochendem Wasser; die abgeschiedene Chlorsalylsäure ist nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser rein.

Die Chlorsalylsäure krystallisirt in langen, weissen, seideglänzenden Nadeln, aus ätherischer Lösung in grossen Krystallen, schmilzt leicht in siedendem Wasser, im trocknen Zustande bei 140° (Kolbe und Lautemann) oder 137° (Kekulé), löst sich in 881 Th. Wasser von 0°, leichter in kochendem Wasser, Weingeist und Aether. Von Natriumamalgam wird sie leicht in Salylsäure verwandelt. Beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht Salicylsäure. — Das Bariumsalz, $C_7H_4ClBaO_2,H_2O$, besteht aus leicht löslichen, blendend weissen Krystallwarzen. — Das Calciumsalz ist $C_7H_4ClCaO_2,H_2O$ zusammengesetzt. — Das Silbersalz, $C_7H_4ClAgO_2$, wird aus der heissen Lösung des Ammoniumsalzes durch salpetersaures Silber in kleinen schweren Krystallen gefällt und krystallisirt aus heissem Wasser in grossen Krystallschuppen.

Chlorbenzoesäure aus gechlorter Hippursäure.

Das Gemenge von einfach und zweifach gechlorter Hippursäure, welches sich bei der Behandlung der Hippursäure mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium bildet, wird mehrere Stunden mit concentrirter Salzsäure in einer Retorte gekocht. Die beim Erkalten theils in der Retorte abgeschiedene, theils in der Vorlage befindliche Krystallmasse wird mit kaltem Wasser gewaschen, in Ammoniak gelöst, die filtrirte Lösung mit Salzsäure gefällt und der Niederschlag von einfach und zweifach gechlorter Benzoesäure mit Wasser ausgekocht, worin die Monochlorbenzoesäure bei weitem löslicher ist. — Die Säure krystallisirt in kleinen weissen Nadeln. Sie schmilzt in heissem Wasser und die Lösung wird beim Erkalten nicht milchig, sondern die Säure scheidet sich sogleich in Krystallen ab; im trocknen Zustande schmilzt sie bei 127° bis 128°. 1 Th. Säure löst sich in 965 Th. Wasser von 0°. Von Natriumamalgam wird sie in Salylsäure verwandelt. — Das Bariumsalz, $C_7H_4BaClO_2 + 2H_2O$, krystallisirt in kleinen Nadeln (Otto).

Chlorbenzoesäure aus gewöhnlicher Benzoesäure mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium dargestellt.

Nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser bildet sie kleine weisse Nadeln, die der vorigen Säure gleichen, schmilzt aber schon in niedrigerer Temperatur und löst sich in 855 Th. Wasser von 0°, mit Natriumamalgam bildet sie eine bei 114° bis 115° schmelzende und in 123,7 Th. Wasser von 0° lösliche Säure (siehe oben). — Das Bariumsalz, $C_7H_4BaClO_2 + 2H_2O$, besteht aus kleinen farblosen Nadeln (Otto).

Bichlorbenzoesäure, Bichlorsalylsäure, $C_7H_4Cl_2O_2$. — Das Chlorür der Monochlorsalylsäure geht bei wiederholten Destillationen in das Chlorür der Bichlorsalylsäure über; mit Alkohol liefert es den Bichlorsalylsäureäther, mit Kali aber Monochlorsalylsäure (Kekulé, Ann. 117, 155). Bei Zersetzung der Bichlorhippursäure mit Salzsäure entsteht Bichlorbenzoesäure (vergl. vorige Säure).

Die Bichlorbenzoesäure gleicht in vielen Eigenschaften der Monochlorbenzoesäure; sie schmilzt bei 197°, lässt sich unzersetzt sublimiren und löst sich in 1163 Th. Wasser von 0°. Von Natriumamalgam wird sie in Salylsäure verwandelt. — Das Bariumsalz, $2(C_7H_3Cl_2BaO_2),3H_2O$, krystallisirt in kugelig oder büschelförmig vereinigten Nadeln. — Das Calciumsalz, $C_7H_3Cl_2CaO_2,H_2O$, setzt sich in harten Warzen ab. — Das Silbersalz, $C_7H_3Cl_2AgO_2$, krystallisirt aus kochendem Wasser in blumenkohlartigen Krystallformen.

Diese Bichlorbenzoesäure löst sich leicht in concentrirter Salpetersäure, Wasser fällt aber nicht die Lösung; neutralisirt man theilweise, so setzt sich ein gelbliches, auch nach längerem Stehen nicht krystallisirendes Oel ab, wahrscheinlich Nitrobichlorbenzoesäure (Otto).

Brombenzoesäure, $C_7H_5BrO_2$. — Sie wurde vorzüglich von Peligot (1836, Journ. f. prakt. Chem. 8, 257) untersucht. Er liess benzoesaures Silber langsam Bromdämpfe absorbiren, behandelte das Product mit Alkohol und Aether und erhielt beim Verdunsten der Lösung Brombenzoesäure als Oel, welches bald zu einer harten krystallinischen Masse erstarrte; sie schmilzt bei 100°, destillirt bei 250°, löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. — Das Bleisalz fällt aus der Lösung des Kaliumsalzes auf Zusatz von Bleizucker in gelben Krystallkörnern. — Das Silbersalz, $C_7H_4BrAgO_2$, setzt sich aus der Lösung in warmem Wasser in gelben voluminösen Krystallen von scheinbar sphärischer Gestalt ab.

Von Griess (Ann. 113, 336) aus Azobenzalanin und Bromwasserstoffsäure dargestellte Brombenzoesäure bildet leicht flüchtige, weisse Krystalle. Nach demselben (Ann. 117, 25) entsteht bei Einwirkung des Broms auf dieselbe Verbindung eine in langen perlmutterglänzenden Blättchen anschiessende Brombenzoesäure, $C_7H_5BrO_2$, die nicht mit der vorhergehenden identisch zu sein scheint (vielleicht Bromsalylsäure ist). Mit dieser bildet sich auch Tribrombenzoesäure, $C_7H_3Br_3O_2$, in kleinen, nadelförmigen, ohne Zersetzung flüchtigen Krystallen.

Jodbenzoesäure, $C_7H_5JO_2$ (Griess l. c.). — Wird aus Azobenzalanin und Jodwasserstoffsäure dargestellt. Sie krystallisirt in Na-

deln, ist schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich, sublimirt unzersetzt und wird von rauchender Salpetersäure in Nitrojodbenzoesäure verwandelt. — Jodbenzoesaures Silber, $C_7H_4JAgO_2$, ist weiss und unlöslich in Wasser und Alkohol.

Cyanbenzoesäure und wahrscheinlich auch Fluorbenzoesäure entstehen nach Griess bei Zerlegung des Azobenzalanins mit Cyan und Fluorwasserstoffsäure.

Nitrobenzoesäure, $C_7H_5(NO_2)O_2$. — Von Plantamour wurde sie 1839 (Ann. 30, 349) durch Kochen der Zimmtsäure mit Salpetersäure erhalten, von Mulder (Ann. 34, 297) und Marchand (Journ. f. prakt. Chem. 18, 254) für Nitrobenzoesäure erkannt. — Man gewinnt sie aus der Benzoesäure und den Verbindungen, welche bei der Oxydation Benzoesäure liefern, bei Behandlung mit Salpetersäure.

Benzoesäure wird anhaltend mit Salpetersäure gekocht (Mulder); oder Benzoesäure mit dem doppelten Gewicht Salpeter gemengt und mit einem diesem gleichen Gewicht concentrirter Schwefelsäure zusammengerieben und in einer Porzellanschale zum Schmelzen erhitzt; beim Erkalten erhärtet das Kaliumsalz unten in der Schale zuerst und die noch geschmolzene Nitrobenzoesäure kann abgegossen werden (Gerland, Ann. 91, 186); vortheilhafter soll es sein, das innige Gemenge von Salpeter und Benzoesäure nach und nach in 3 Th. englischer Schwefelsäure unter Umrühren einzutragen (Ernst, Centralbl. 1860, 622). Am leichtesten erhält man die Nitrobenzoesäure durch allmäliges Eintragen geschmolzener Benzoesäure in ein Gemisch von 2 Th. concentrirter Schwefelsäure und 1 Th. Salpetersäure und gelindes Erwärmen während einer halben Stunde; Wasser fällt dann reine Nitrobenzoesäure (Voit, Ann. 99, 101).

Die sublimirte Nitrobenzoesäure bildet feine, weisse Nadeln, die aus heissem Wasser abgeschiedene besteht aus kleinen zusammengehäuften Krystallen; sie beginnt schon zu sublimiren bei 110°, schmilzt bei 127°, unter Wasser dagegen schon unter 100°, bei der Destillation zersetzt sie sich. Bei 10° lösen 400 Th. Wasser 1 Th. Säure, bei 100° 10 Th. Wasser 1 Th. Säure, in Aether und Alkohol ist sie leicht löslich.

Die Nitrobenzoesäure lässt sich in Chlorgas unverändert sublimiren, wird bei anhaltendem Kochen mit Salpetersäure (in Binitrobenzoesäure) zersetzt, löst sich in concentrirter Schwefelsäure und bildet beim Erwärmen damit wahrscheinlich eine Sulfosäure, giebt bei der Destillation mit Phosphorchlorid Nitrobenzoylchlorür und wird von Schwefelammonium oder Eisen und Essigsäure in Benzalanin übergeführt. Im thierischen Organismus verwandelt sie sich in Nitrohippursäure.

Die Salze der Nitrobenzoesäure sind meistens leicht löslich in Wasser, verpuffen beim Erhitzen und geben vorher in der Regel etwas Nitrobenzol.

Nitrobenzoesaures Barium $C_7H_4(NO_2)BaO_2 + 2H_2O$. Schöne glänzende Krystalle. — Nitrobenzoesaures Calcium, $C_7H_4(NO_2)CaO_2 + H_2O$. Kleine weisse Krystalle. — Nitrobenzoesaures Blei, $C_7H_4(NO_2)PbO_2$. Sternförmige Krystalle, welche sich beim Erkalten einer heissen Mischung von wässriger Benzoesäure und Bleiessig absetzen. — Nitrobenzoesaures Silber, $C_7H_4(NO_2)AgO_2$. Weisser Niederschlag, der sich aus heisser wässriger Lösung in glänzenden Blättchen absetzt.

Binitrobenzoesäure, $\mathrm{C_7H_4(N\Theta_2)_2\Theta_2}$. — Sie wurde 1849 von Cahours (Ann. 69, 241) durch Erhitzen der Benzoesäure mit einer Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure dargestellt. — In die Mischung von 2 Th. concentrirter Schwefelsäure und 1 Th. Salpetersäure wird Benzoesäure eingetragen und 6 Stunden gekocht, während von Zeit zu Zeit etwas concentrirte Salpetersäure nachgegossen wird; beim Erkalten setzt sich Binitrobenzoesäure in glänzenden Krystallen ab (Voit, Ann. 99, 104). — Aus heisser Salpetersäure krystallisirt die Binitrobenzoesäure in harten, glänzenden Krystallen, aus heissem Wasser in glänzenden Blättchen oder kurzen Prismen; sie schmilzt bei wenig erhöhter Temperatur, lässt sich unverändert sublimiren, löst sich kaum in kaltem, schwierig in heissem Wasser, leichter in Alkohol und Aether. Concentrirte Schwefelsäure löst sie in gelinder Wärme, beim Erhitzen tritt Zersetzung ein. Schwefelammonium verwandelt sie in Biamidobenzoesäure.

Das Ammoniumsalz, $\mathrm{C_7H_3(N\Theta_2)_2(NH_4)\Theta_2}$, besteht aus zarten seideglänzenden Nadeln. — Das Bariumsalz, $\mathrm{C_7H_3(N\Theta_2)_2Ba\Theta_2}$ (bei 100°), scheidet sich aus der heissen Lösung in gelblichen Warzen ab. — Das Silbersalz, $\mathrm{C_7H_3(N\Theta_2)Ag\Theta_2}$, ist ein weisses Pulver.

Chlornitrobenzoesäure, $\mathrm{C_7H_4Cl(N\Theta_2)\Theta_2}$. — Chlorbenzoesäure (aus Sulfobenzoesäure dargestellt) löst sich langsam in rauchender Salpetersäure und wenn man nach einigen Stunden mit Wasser vermischt, so setzen sich allmälig wasserhelle Tafeln der Chlornitrobenzoesäure ab. — Sie lösen sich leicht in Weingeist und Aether, krystallisiren beim freiwilligen Verdunsten der ätherischen Lösung in Prismen, schmelzen beim Erwärmen mit Wasser, lösen sich dann in der Siedhitze, ohne sich aber beim Erkalten wieder abzuscheiden. Die trockne Säure schmilzt bei 118°. — Das Bariumsalz, $\mathrm{C_7H_3Cl(N\Theta_2)Ba\Theta_2 + H_2\Theta}$, bildet leicht lösliche, warzige Krystalle. — Das Silbersalz, $\mathrm{C_7H_3Cl(N\Theta_2)Ag\Theta_2}$ (+ aq.?), wird aus der concentrirten Lösung der Säure durch Silberlösung in kleinen, glänzenden Blättchen gefällt (Limpricht und Uslar, Ann. 102, 261). — Die Chlorsalylsäure (aus Salicylsäure dargestellt) löst sich rasch in der concentrirtesten Salpetersäure und nach einigen Tagen scheiden sich aus der Lösung grosse rhombische Krystalle ab. Wasser fällt aus der Mutterlauge ein weisses Krystallpulver. In siedendem Wasser löst sie sich unter theilweisem Schmelzen und beim Erkalten krystallisirt sie in langen, glatten, der Benzoesäure sehr ähnlichen Nadeln, schmilzt bei 150° und sublimirt theilweise ohne Zersetzung (Kekulé, Ann. 117, 154). — Die Chlorbenzoesäure (aus Chlorhippursäure dargestellt) löst sich in rauchender Salpetersäure und scheidet nach einigen Tagen kleine, derbe, weisse Nadeln von Chlornitrobenzoesäure aus, die aus heissem Wasser in kleinen, weissen, verfilzten Nadeln krystallisiren, bei 205° schmelzen und sich in heissem Wasser, ohne vorher zu schmelzen, lösen (Otto).

§. 429. Sulfobenzoesäure, $\mathrm{C_7H_6S\Theta_5}$. — Sie wurde 1834 von Mitscherlich (Ann. 12, 314) entdeckt, später von Fehling (Ann. 27, 322) und ausführlicher von Limpricht und Uslar (Ann. 102, 249; 106, 27) untersucht. — Die von ihr abgeleiteten Verbindungen sind im Folgenden zusammengestellt.

Bei Einwirkung des Schwefelsäureanhydrids entsteht — wie fast immer bei der Bildung der Sulfosäuren — aus der einbasischen Benzoesäure eine zweibasische Säure (vergl. S. 22), deren rationelle Formel

$$\left.\begin{array}{r} H \\ CO \\ C_6H_4 \\ SO_2 \\ H \end{array}\right\} \begin{array}{l} O \\ \\ \\ O \\ \end{array}$$ oder mehr zusammengezogen $$\left.\begin{array}{r} \overset{''}{S}O_2 \\ C_7\overset{''}{H}_4O \\ H_2 \end{array}\right\} \begin{array}{l} O \\ O \end{array}$$ ist; sie bildet neutrale und saure Salze und neutrale und saure Aether:

$$\left.\begin{array}{r} \overset{''}{S}O_2 \\ C_7\overset{''}{H}_4O \\ K_2 \end{array}\right\} \begin{array}{l} O \\ O \end{array}, \quad \left.\begin{array}{r} \overset{''}{S}O_2 \\ C_7\overset{''}{H}_4O \\ HK \end{array}\right\} \begin{array}{l} O \\ O \end{array}; \quad \left.\begin{array}{r} \overset{''}{S}O_2 \\ C_7\overset{''}{H}_4O \\ (C_2H_5)_2 \end{array}\right\} \begin{array}{l} O \\ O \end{array}, \quad \left.\begin{array}{r} \overset{''}{S}O_2 \\ C_7\overset{''}{H}_4O \\ (C_2H_5)H \end{array}\right\} \begin{array}{l} O \\ O \end{array}$$

Neutrales sulfobenzoesaures Kalium. Saures sulfobenzoesaures Kalium. Neutraler Sulfobenzoesäure-Aethyläther. Saurer Sulfobenzoesäure-Aethyläther.

besitzt ein Chlorür und Oxychlorür:

$$\left.\begin{array}{r} \overset{''}{S}O_2 \\ C_7\overset{''}{H}_4O \\ Cl_2 \end{array}\right\} \quad \text{und} \quad \left.\begin{array}{r} H \\ \overset{''}{S}O_2 \\ C_7\overset{''}{H}_4O \\ Cl \end{array}\right\} \begin{array}{l} O \\ \\ \\ \end{array};$$

Sulfobenzoylchlorür. Sulfobenzoyloxychlorür.

ein neutrales Amid und eine Aminsäure:

$$\left.\begin{array}{r} H_2 \\ \overset{''}{S}O_2 \\ C_7\overset{''}{H}_4O \\ H_2 \end{array}\right\} \begin{array}{l} N \\ \\ \\ N \end{array} \quad \text{und} \quad \left.\begin{array}{r} H_2 \\ \overset{''}{S}O_2 \\ C_7\overset{''}{H}_4O \\ H \end{array}\right\} \begin{array}{l} N \\ \\ \\ O \end{array}.$$

Sulfobenzid. Sulfobenzaminsäure.

Diese Aminsäure wird durch Phosphorchlorid in Sulfobenzaminsäurechlorür, $\left.\begin{array}{r} H_2 \\ \overset{''}{S}O_2 \\ C_7\overset{''}{H}_4O \\ Cl \end{array}\right\} N$, verwandelt, das mit Ammoniak wieder in Sulfobenzamid übergeht. Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure entsteht Disulfobenzolsäure (§. 423).

Auf in einem Kolben befindliche Benzoesäure leitet man die Dämpfe von Schwefelsäureanhydrid, welche durch Erhitzen des Nordhäuser Vitriolöls in einer Retorte entwickelt werden. Ist der Inhalt des Kolbens in eine gleichförmige, zähe, braune Masse verwandelt, so lässt man einige Stunden in gelinder Wärme stehen, vermischt vorsichtig mit Wasser, filtrirt von der nach 24 Stunden abgeschiedenen Benzoesäure, digerirt das Filtrat mit so viel kohlensaurem Blei, dass sicher alle freie Schwefelsäure gefällt wird, filtrirt wieder, fällt aus dem Filtrat mit Schwefelwasserstoff alles noch gelöste Blei, theilt die Flüssigkeit dann in zwei gleiche Theile, von welchen der eine mit kohlensaurem Barium neutralisirt und darauf mit dem andern vermischt wird; beim Erkalten oder nach der Concentration setzen sich grosse durchsichtige Krystalle von saurem sulfobenzoesaurem Barium ab, aus welchem mit Schwefelsäure (oder aus dem Bleisalz mit Schwefelwasserstoff) die Sulfobenzoesäure dargestellt wird.

Beim Verdunsten der Lösung in gelinder Wärme bleibt die Sulfobenzoesäure als dicker Syrup, der über Schwefelsäure allmälig kry-

stallinisch erstarrt, an feuchter Luft zerfliesst, sich sehr leicht in Wasser löst und eine sehr hohe Temperatur ohne Zersetzung ertragen kann. — Die Salze der Sulfobenzoesäure scheinen alle löslich in Wasser und viele saure Salze sind durch grosse Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet; das Krystallwasser verlieren die meisten erst in sehr hoher Temperatur, ohne dann eine tiefer eingreifende Zersetzung zu erleiden.

Sulfobenzoesaures Kalium. Saures, $C_7H_5KSO_5 + 5H_2O$. Lange glasglänzende Nadeln, die an der Luft verwittern.

Sulfobenzoesaures Barium. Neutrales, $C_7H_4Ba_2SO_5$. Sehr leicht lösliche undeutliche Krystalle. Saures, $2(C_7H_5BaSO_5) + 3H_2O$. Schiefe rhombische Säulen, in 20 Th. Wasser von 20° löslich und das Krystallwasser erst bei 200° verlierend.

Sulfobenzoesaures Blei. Neutrales, $C_7H_4Pb_2SO_5 + 2H_2O$. In kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche, feine, strahlig vereinigte Nadeln.

Sulfobenzoesaures Silber. Neutrales, $C_7H_4Ag_2SO_5 + H_2O$. Kleine gelbliche Krystalle.

Die Sulfosalylsäure (die Salylsäure war aus Chlorhippursäure dargestellt) gleicht vollkommen der Sulfobenzoesäure, bildet aber mit Kalium ein saures Salz, $2(C_7H_5KSO_5) + 5H_2O$, das luftbeständig ist und das Krystallwasser erst bei 100° verliert (Otto).

Nitrosulfobenzoesäure, $C_7H_5(NO_2)SO_5$. — Trockne Sulfobenzoesäure wird in ein Gemisch aus 2 Th. concentrirter Schwefelsäure und 1 Th. Salpetersäure eingetragen, nach einiger Zeit mit Wasser verdünnt, mit kohlensaurem Barium neutralisirt und das Filtrat verdunstet; es krystallisirt zuerst salpetersaures, später nitrosulfobenzoesaures Barium heraus. — Die freie Säure schiesst aus der concentrirten wässrigen Lösung in gut ausgebildeten Krystallen an, die bei Digestion mit Schwefelammonium Amidosulfobenzoesäure liefern.

Nitrosulfobenzoesaures Barium. Neutrales, $C_7H_3(NO_2)Ba_2SO_5 + 3H_2O$ (oder $1\frac{1}{2}H_2O$). Warzenförmige leicht lösliche Krystalldrusen. Saures, $C_7H_4(NO_2)BaSO_5 + 2H_2O$. Kleine, wasserhelle, concentrisch vereinigte prismatische Krystalle. — Das Silbersalz ist leicht löslich.

Die Amidosulfobenzoesäure, $C_7H_5(NH_2)SO_5$, krystallisirt in concentrisch vereinigten, weissen Nadeln, die in heissem Wasser leicht, weniger in Weingeist, kaum in Aether löslich sind, stark sauer reagiren, im Glasrohr erhitzt verkohlen ohne vorher zu schmelzen, mit Säuren keine Verbindung eingehen und in ammoniakalischer Lösung mit Silberlösung einen weissen, beim Erhitzen mit der Flüssigkeit sich schwärzenden Niederschlag geben (Limpricht und Uslar, Ann. 106, 27).

§. 430. Thiobenzoesäure, C_7H_6OS. — Von Cloez (Ann. 115, 27) durch Vermischen von Chlorbenzoyl mit einer weingeistigen Schwefelkaliumlösung dargestellt. — Der Alkohol wird im Wasserbade verdunstet und der in Wasser gelöste Rückstand mit Salzsäure versetzt, wodurch ein nach Mercaptan riechendes Oel abgeschieden wird, das nach einiger Zeit Krystalle der Thiobenzoesäure absetzt. — Aus Schwefelkohlenstoff krystallisirt sie in kleinen, geruch- und geschmacklosen, rhombischen Tafeln, die gegen 120° schmelzen, zwischen 160° bis 180° unter Schwefelwasserstoffentwickelung anfangen sich zu zersetzen und bei 300° eine

tiefer eingreifende Zersetzung erleiden; sie ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol und Aether.

Mit Basen bildet die Thiobenzoesäure gut krystallisirende Salze, deren Lösung in Bleisalzen einen weissen, beständigen Niederschlag hervorbringt.

§. 431. **Benzoweinsäure**, $\mathrm{C_{11}H_{10}O_7}$ $\left(\begin{matrix}\mathrm{C_4H_3(C_7H_5O)O_4} \\ \mathrm{H_2}\end{matrix}\right\}\mathrm{O_2}?\Big)$ (Dessaignes, Jahresber. 1857, 307). — Das beim Erhitzen gleicher Aequivalente Benzoesäure und Weinsäure auf 150° im zugeschmolzenen Rohr entstehende braune Liquidum setzt in heissem Wasser gelöst Benzoesäure ab, die abgedampfte Mutterlauge löst sich theilweise in Natronlauge und die mit Kohle entfärbte und mit Salzsäure schwach übersättigte Lösung setzt warzenförmige Anhäufungen mikroskopischer Krystalle von Benzoweinsäure ab. — Sie ist löslicher in Wasser als Benzoesäure, aber weniger löslich in Weingeist, schmilzt in höherer Temperatur als Benzoesäure, giebt ein aus Benzoesäure bestehendes Sublimat und lässt einen braunen, wie erhitzte Weinsäure riechenden Rückstand. Die kalt gesättigte Lösung der Säure giebt mit Kalkwasser, Eisenchlorid und salpetersaurem Silber keinen, mit concentrirter Bleizuckerlösung einen schwachen Niederschlag; die mit Ammoniak gesättigte Lösung wird von Eisenchlorid blassgelb gefällt und in der zu ein Viertel mit Ammoniak gesättigten Flüssigkeit bringt salpetersaures Silber einen $\mathrm{C_{11}H_8Ag_2O_7}$ zusammengesetzten Niederschlag hervor.

§. 432. ***α*Toluylsäure**, $\left.\begin{matrix}\mathrm{C_8H_7O} \\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}$. — Die mit der Benzoesäure homologe Säure scheint die von Strecker 1860 (Ann. 113, 64) entdeckte *α*Toluylsäure zu sein und soll deshalb zuerst beschrieben werden.

Die Vulpinsäure (§. 367) zerlegt sich beim Kochen mit Barythydrat in Methylalkohol, Oxalsäure und *α*Toluylsäure. — Die vom oxalsauren Barium abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Kohlensäure vom überschüssigen Barium befreit, das eingedampfte Filtrat mit Salzsäure vermischt und der Niederschlag durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser, Weingeist oder Aether gereinigt.

Farblose, breite, sehr dünne, schön irisirende Blätter, die der Benzoesäure gleichen, bei 76°,5 unter starker Volumvergrösserung schmelzen, unter 100° zum Husten reizende Dämpfe verbreiten und bei 265°,5 unverändert sieden. Die Säure löst sich wenig in kaltem, leicht in kochendem Wasser, worin der Ueberschuss derselben schmilzt; beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung scheidet sich die Säure zuerst flüssig ab. Alkohol und Aether lösen sie leicht.

Mit mässig verdünnter Schwefelsäure und Braunstein oder chromsaurem Kalium liefert sie Kohlensäure, Ameisensäure, Bittermandelöl und Benzoesäure. — Rauchende Salpetersäure löst sie beim Erwärmen leicht und beim Erkalten scheiden sich farblose, nadelförmige Krystalle einer Nitrosäure ab, die mit den Alkalien gelblich gefärbte Salze bildet. Die Salze der *α*Toluylsäure mit den Metallen der Alkalien und alkalischen Erden lösen sich leicht und krystallisiren schwierig; Silber-

lösung fällt aus der ammoniakalischen Lösung kleine, farblose, in heissem Wasser lösliche Blättchen.

Die von Cannizzaro (1855, Ann. de Chim. et de Phys. 45, 468) aus dem Cyanbenzyl durch Kochen mit Alkalien dargestellte Toluylsäure schmolz unter 100⁰ und scheint deshalb ebenfalls αToluylsäure gewesen zu sein.

βToluylsäure wurde 1847 von Noad (Ann. 63, 287) durch Oxydation des Cymols dargestellt und untersucht; schon früher beobachteten Gerhardt und Cahours (Ann. 38, 101) das Auftreten einer krystallisirten Säure bei Einwirkung der Salpetersäure auf Cymol. — 1 Th. Cymol wird mit 4 Th. eines Gemisches aus gewöhnlicher Salpetersäure mit dem Sechsfachen Wasser in einer geräumigen Retorte unter häufigem Zurückgiessen des Uebergegangenen gekocht, bis keine Oeltropfen mehr bemerkbar sind; beim Erkalten scheidet sich die βToluylsäure in Krystallen ab. Bei Anwendung concentrirterer Salpetersäure ist die Operation früher beendet, die Toluylsäure aber mit Nitrotoluylsäure verunreinigt, welche schwierig durch Verwandlung in die Bariumsalze und Ausziehen mit kaltem Wasser — worin das der Nitrosäure schwerer löslich ist — zu trennen sind.

Feine weisse Nadeln, die über 100⁰ schmelzen, aber schon früher in grosser Menge sublimiren; sie lösen sich wenig in kaltem Wasser, reichlich in heissem Wasser, Alkohol und Aether.

Von Salpetersäure wird die Toluylsäure in Nitrotoluylsäure verwandelt, bei der Destillation mit Kalk zerfällt sie in Kohlensäure und Toluol. Im Organismus geht sie in Tolursäure über (Kraut, Ann. 98, 360).

Toluylsaures Barium, $\mathrm{C_8H_7BaO_2}$. Leicht lösliche undeutliche Krystalle. — Toluylsaures Silber, $\mathrm{C_8H_7AgO_2}$ (zuweilen $+ 2H_2O$, Kraut). Käsiger Niederschlag, aus heissem Wasser in kleinen Nadeln krystallisirend.

Jodtoluylsäure, $\mathrm{C_8H_7JO_2}$. — Aus Azotolalanin mit Jodwasserstoff dargestellt krystallisirt sie in weissen Blättchen oder Nadeln, welche sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Aether lösen (Griess).

Nitrotoluylsäure, $\mathrm{C_8H_7(NO_2)O_2}$ (Noad l. c.). — Cymol wird mit rauchender Salpetersäure gekocht. — Aus heissem Alkohol schiesst sie bei freiwilligem Verdunsten in prachtvollen, blassgelben Prismen an, die sich in kaltem Wasser wenig lösen. — Das Bariumsalz, $\mathrm{C_8H_6(NO_2)BaO_2}$, wird aus dem Ammoniumsalz durch Chlorbarium als käsiger Niederschlag gefällt, der sich in heissem Wasser löst und beim Erkalten in sternförmig gruppirten Krystallen ausschiesst. — Das Silbersalz, $\mathrm{C_8H_6(NO_2)AgO_2}$, ist ein käsiger Niederschlag, aus heissem Wasser federartig krystallisirend.

Binitrotoluylsäure, $\mathrm{C_8H_6(NO_2)_2O_2}$ (Temple, Ann. 115, 278). Die vorige Verbindung wird zwei Tage mit dem dreifachen Gewicht einer Mischung gleicher Theile rauchender Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure digerirt und mit Wasser die Binitrotoluylsäure gefällt. — Das Silbersalz, $\mathrm{C_8H_5Ag(NO_2)_2O_2}$, ist ein weisser Niederschlag.

Oxatolylsäure, $\mathrm{C_{16}H_{16}O_3}$. — Sie bildet sich beim Kochen der Vulpinsäure mit verdünnter Kalilauge (§. 367) (Strecker und Möller, Ann. 113, 69), wird aus der kalischen Lösung mit Salzsäure gefällt und aus Weingeist umkrystallisirt. — Farblose, vierseitige Säulen, die ziemlich hart und

spröde sind, sich kaum in kochendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether lösen, bei 154° schmelzen und sich in höherer Temperatur unter Zersetzung verflüchtigen. Rauchende Salpetersäure löst sie mit rother Farbe, welche beim Erwärmen verschwindet und Wasser fällt dann eine gelbe, harzige Masse. Die Oxatolylsäure reagirt stark sauer und bildet mit den Alkalien leicht, mit den alkalischen Erden schwer lösliche Salze. — Oxatolylsaures Barium, $C_{16}H_{15}BaO_3 + 2H_2O$. Krystallinischer Niederschlag, aus verdünntem Weingeist in warzigen Krystallen und glänzenden Blättchen anschiessend. — Oxatolylsaures Silber, $C_{16}H_{15}AgO_3$, ist ein krystallinischer Niederschlag.

Oxatolylsäure-Aethyläther, $C_{16}H_{15}(C_2H_5)O_3$. — Durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Säure oder Behandlung des Sibersalzes mit Jodäthyl dargestellt bildet er farblose, säulenförmige Krystalle, die bei 45°,5 schmelzen und sich nicht in Ammoniak und kohlensauren Alkalien lösen.

Die Oxatolylsäure zerlegt sich beim Erhitzen mit sehr concentrirter Kalilauge in Oxalsäure und Toluol:

$$C_{16}H_{16}O_3 + H_2O = \underset{\text{Oxalsäure.}}{C_2H_2O_4} + \underset{\text{Toluol.}}{2\,C_7H_8}.$$

Die Oxatolylsäure könnte homolog mit der Benzilsäure, $C_{14}H_{12}O_3$, sein.

§. 433. Cuminsäure, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}O\\H\end{matrix}\right\}O$. — Sie wurde 1841 (Ann. 38, 76) von Cahours und Gerhardt aus dem Cuminaldehyd durch Oxydation gewonnen. — Auf schmelzendes Kalihydrat, das sich in einer tubulirten Retorte befindet, lässt man mittelst eines im Tubulus befestigten Trichterrohrs Cuminol oder Römisch-Kümmelöl tropfen, fällt aus der wässrigen Lösung des Rückstandes mit einer Säure die Cuminsäure und reinigt diese durch Destillation und Umkrystallisiren aus Weingeist (Gerhardt und Cahours). Kraut kocht Römisch-Kümmelöl so lange mit weingeistigem Kali, bis der zuerst gebildete Cuminalkohol vollständig in Cuminsäure und Cymol zersetzt ist.

Weisse, tafelförmige Säulen, die bei 113° schmelzen, in langen Nadeln sublimiren, über 250° sieden, auf kochendem Wasser als farbloses Oel schwimmen und sich mit den Wasserdämpfen verflüchtigen; in kaltem Wasser sind sie kaum, in heissem etwas mehr, in Alkohol und Aether leicht löslich.

Die Cuminsäure wird von rauchender Salpetersäure in Nitrocuminsäure, von einem Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure in der Wärme in Binitrocuminsäure übergeführt, zerfällt bei der Destillation mit überschüssigem Baryt in Kohlensäure und Cumol, verwandelt sich beim Kochen mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure in Insolinsäure und geht unverändert durch den Organismus. — Cuminsaures Barium, $C_{10}H_{11}BaO_2$ (bei 110°). Setzt sich aus heisser, wässriger Lösung beim Erkalten in glänzenden Schuppen ab. — Cuminsaures Silber, $C_{10}H_{11}AgO_2$ (bei 100°). Käsiger, am Lichte sich schwärzender Niederschlag. Lässt beim Glühen Kohlensilber, das auch an der Luft erhitzt unverändert bleibt.

Nitrocuminsäure, $C_{10}H_{11}(NO_2)O_2$. — Cuminsäure wird einige Minuten mit concentrirter Salpetersäure gekocht (Cahours, Ann. 69, 243) oder

Cuminsäure in der Kälte in einer Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure gelöst (Kraut), mit Wasser die entstandene Nitrocuminsäure gefällt und diese aus Weingeist umkrystallisirt. — Gelblichweisse Krystallschuppen, die in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht löslich sind, von Schwefelammonium oder Eisenfeile und Essigsäure in Cuminalanin verwandelt, von chromsaurem Kalium und Schwefelsäure dagegen nicht verändert werden. — Das Silbersalz, $C_{10}H_{10}(NO_2)AgO_2$, ist ein weisser Niederschlag.

Binitrocuminsäure, $C_{10}H_{10}(NO_2)_2O_2$. — Cuminsäure wird mit der Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure gekocht, und die sich abscheidenden Krystallblättchen aus Weingeist umkrystallisirt (Cahours, Ann. 69, 243), oder mit jener Mischung nur 24 Stunden stehen gelassen, der auf Zusatz von Wasser entstehende Niederschlag mit Kalkmilch gekocht und das Filtrat mit Salzsäure gefällt (Kraut, Centralbl. 1859, 85). — Hellgelbe, am Lichte sich dunkler färbende Krystalle, welche von Eisenfeile und Essigsäure in Cuminbiaminsäure verwandelt werden. — Binitrocuminsaures Barium, $C_{10}H_9(NO_2)_2BaO_2$, bildet Häutchen, die nach einiger Zeit krystallinisch werden. — Binitrocuminsaures Silber, $C_{10}H_9(NO_2)_2AgO_2 + H_2O$, ist ein Niederschlag, der aus heisser, wässriger Lösung in hellgelben Nadeln anschiesst.

Homocuminsäure, $\left.\begin{matrix}C_{11}H_{13}O\\H\end{matrix}\right\}O$. (Rossi, Ann. Supplementband 1861, 139). — Das mit Chlorwasserstoff aus Cuminalkohol dargestellte Cuminchlorür wird durch 24stündiges Erhitzen mit Cyankalium in das Cyanür verwandelt und dieses mit concentrirter Kalilauge gekocht; aus der Lösung fällt Salzsäure die Homocuminsäure.

Kleine Nadeln, die bei 52° schmelzen, wieder krystallinisch erstarren und unzersetzt destilliren, sich leicht in Alkohol und Aether, ziemlich in siedendem, wenig in kaltem Wasser lösen und beim Erkalten der wässrigen Lösung sich zuerst in Oeltropfen abscheiden. — Das Kaliumsalz ist zerfliesslich; das Bariumsalz krystallisirt in Nadeln und ist ziemlich löslich; das Bleisalz scheidet sich aus der heissen Lösung in krystallinischen Flocken ab; das Silbersalz, $C_{11}H_{13}AgO_2$, krystallisirt aus heissem Wasser in feinen, weissen Nadeln.

Anhydride der aromatischen Säuren.

§. 434.

	Formel und Gewicht eines Moleculs.	Schmelzpunkt.	Siedepunkt.	Spec. Gewicht.	Spec. Gew. d. Dampfes (ber.).	Spec. Volumen (ber.).
Benzoesäureanhydrid	$\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\C_7H_5O\end{matrix}\right\}O$ 226	42°	ungefähr 310°		7,83	241,2
Nitrobenzoesäureanhydrid	$\left.\begin{matrix}C_7H_4(NO_2)O\\C_7H_4(NO_2)O\end{matrix}\right\}O$ 316					
Benzoyl-Nitrobenzoylanhydrid	$\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\C_7H_4(NO_2)O\end{matrix}\right\}O$ 271					
Benzoyl-Acetylanhydrid	$\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O$ 164		zersetzt sich bei der Destillation	schwerer als Wasser		

	Formel und Gewicht eines Molecüls.	Schmelzpunkt.	Siedepunkt.	Spec. Gewicht.	Spec. Gew. d. Dampfes (ber.).	Spec. Volumen (ber.).
Benzoyl-Valerylanhydrid	$\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\C_5H_9O\end{matrix}\right\}O$ 206		zersetzen sich bei der Destillation	schwerer als Wasser		
Benzoyl-Oenanthylanhydrid ...	$\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\C_7H_{13}O\end{matrix}\right\}O$ 234			1,043		
Benzoyl-Pelargylanhydrid ...	$\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\C_9H_{17}O\end{matrix}\right\}O$ 262	einige Grade unter 0°		schwerer als Wasser		
Benzoyl-Myristylanhydrid	$\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\C_{12}H_{13}O\end{matrix}\right\}O$ 304	38°				
Benzoyl-Stearylanhydrid	$\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\C_{18}H_{35}O\end{matrix}\right\}O$ 388	70°				
Benzoyl-Angelicasäureanhydrid	$\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\C_5H_7O\end{matrix}\right\}O$ 204					
Cuminsäureanhydrid	$\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}O\\C_{10}H_{11}O\end{matrix}\right\}O$ 310				10,74	373,2
Cumyl-Benzoylanhydrid	$\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}O\\C_7H_5O\end{matrix}\right\}O$ 268			1,115 bei + 23°		
Cumyl-Acetylanhydrid	$\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O$ 206		zersetzen sich bei der Destillation	.		
Cumyl-Oenanthylanhydrid ...	$\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}O\\C_7H_{13}O\end{matrix}\right\}O$ 276			leichter als Wasser		

Die Anhydride der aromatischen Säuren wurden 1852 gleichzeitig mit den Anhydriden der fetten Säuren von Gerhardt entdeckt (Ann. 82, 127; 83, 112; 87, 57 und 149. Man vergleiche §. 33 und 123).

Die Darstellung ist wie die der Anhydride der fetten Säuren: Man bringt das trockne Salz der Säure mit ihrem Chlorür oder mit Phosphoroxychlorid zusammen und gewinnt das Anhydrid dann durch Destillation oder durch Ausziehen mit Aether. Auch trocknes oxalsaures Kalium liefert mit einigen Säurechlorüren das Anhydrid nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Oxalsaures Kalium.}}{C_2K_2O_4} + 2\underset{\text{Benzoylchlorür.}}{C_7H_5O,Cl} = 2\underset{\text{Benzoesäureanhydrid.}}{C_{14}H_{10}O_3} + 2KCl + CO + CO_2.$$

Die Metamorphosen gleichen ebenfalls fast vollständig denen der Anhydride der fetten Säuren, wenigstens wenn die beiden Atome H des Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$ durch zwei gleiche Säureradicale ersetzt sind. — Die Anhydride, welche zwei verschiedene Säureradicale enthalten und die durch Einwirkung des Chlorids der einen Säure auf das Salz der anderen Säure gewonnen werden, sind nicht unzersetzt flüchtig, sondern zerlegen sich bei der Destillation in zwei verschiedene Anhydride, z. B.:

$$2\underset{\text{Benzoyl-Acetylanhydrid.}}{\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Benzoesäureanhydrid.}}{\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\C_7H_5O\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Essigsäureanhydrid.}}{\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O}.$$

Benzoesäureanhydrid, $\left.\begin{matrix}C_7H_5\Theta\\C_7H_5\Theta\end{matrix}\right\}\Theta$ (Gerhardt, Ann. 82, 129; 87, 73). — 1 Mol. gepulvertes, trocknes, benzoesaures Natrium wird mit 1 Mol. Benzoylchlorür in einer Retorte auf 130° erhitzt, der Rückstand mit kaltem Wasser vom Chlornatrium befreit und aus wenig heissem Weingeist umkrystallisirt, oder der Destillation unterworfen. — Man bringt zu Phosphoroxychlorid, das sich in einem Kolben befindet, nach und nach etwas mehr als das fünffache Gewicht von feingepulvertem benzoesaurem Natrium, erhitzt auf 150° bis der Geruch nach Chlorbenzoyl verschwunden ist und behandelt den Rückstand wie oben. — Trocknes und gepulvertes, neutrales oxalsaures Kalium mit etwa dem gleichen Gewicht Chlorbenzoyl erwärmt, liefert ebenfalls Benzoesäureanhydrid. — Essigsaures Natrium mit Chlorbenzoyl destillirt giebt durch Destillation leicht zu trennendes Essigsäureanhydrid und Benzoesäureanhydrid.

Schiefe Prismen, die in Wasser nicht, in Alkohol und Aether ziemlich löslich sind, bei 42° schmelzen und bei etwa 310° ohne Zersetzung destilliren; das spec. Gew. bei 27° (für den flüssigen Zustand?) ist 1,227. — Mit ameisensaurem Natrium destillirt, entwickelt sich Kohlenoxyd, Benzoesäure sublimirt und der Geruch nach Ameisensäure tritt auf. — Mit Benzamid entsteht beim Erwärmen Benzonitril und Benzoesäure. Mit cyansaurem und sulfocyansaurem Kalium destillirt bilden sich geringe Mengen Benzonitril (Schiff, Ann. 101, 93).

Beim Erwärmen mit trocknem Chlorwasserstoff findet Zerlegung in Benzoesäure und Benzoylchlorür Statt:

$$\left.\begin{matrix}C_7H_5\Theta\\C_7H_5\Theta\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C_7H_5\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}C_7H_5\Theta\\Cl\end{matrix}\right\}$$

(Mosling, Ann. 118, 303).

Mit Schwefelwasserstoff entsteht bei 120° Benzoylsupersulfid (Mosling l. c.).

Thiobenzoesäureanhydrid, $\left.\begin{matrix}C_7H_5\Theta\\C_7H_5\Theta\end{matrix}\right\}S$, scheint die Verbindung zu sein, welche Liebig und Wöhler (Ann. 3, 267) bei der Destillation des Schwefelbleies mit Chlorbenzoyl erhielten. Sie geht als gelbes Oel über und erstarrt zu einer weichen, unangenehm nach Schwefel riechenden Masse; beim Kochen mit Alkalien liefert sie Schwefelalkali und benzoesaures Salz, von Weingeist wird sie nicht und auch nicht, wie es scheint, von kochendem Wasser zersetzt.

Nitrobenzoesäureanhydrid, $\left.\begin{matrix}C_7H_4(N\Theta_2)\Theta\\C_7H_4(N\Theta_2)\Theta\end{matrix}\right\}\Theta$ (Gerhardt, Ann. 87, 158). — Aus 8 Th. nitrobenzoesaurem Natrium und 1 Th. Phosphoroxychlorid durch Erhitzen auf 150° darzustellen. — Weisse Masse, die nicht in kaltem Wasser, kaum in kochendem Weingeist und Aether löslich ist, von Wasser rasch in Nitrobenzoesäure verwandelt wird und weniger leicht als letztere schmilzt.

Benzoyl-Nitrobenzoylanhydrid, $\left.\begin{matrix}C_7H_5\Theta\\C_7H_4(N\Theta_2)\Theta\end{matrix}\right\}\Theta$ (Gerhardt l. c.). — 5 Th. Chlorbenzoyl werden mit 7 Th. nitrobenzoesaurem Natrium gelinde erwärmt. — Krystallinische Masse, die leicht schmilzt.

Benzoyl-Acetylanhydrid, $\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O$ (Gerhardt, Ann. 87, 81). — Aus Acetylchlorür und benzoesaurem Natrium darzustellen. — Neutrales, angenehm nach spanischem Wein riechendes Oel, schwerer als Wasser, beginnt bei 150° zu sieden, wobei Essigsäureanhydrid übergeht und (bei 280°) Benzoesäureanhydrid im Rückstande bleibt.

Benzoyl-Valerylanhydrid, $\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\C_5H_9O\end{matrix}\right\}O$ (Chiozza, Ann. 84, 108). — Oel, schwerer als Wasser, der Valeriansäure ähnlich riechend und zu Thränen reizende Dämpfe liefernd; es zerfällt erst bei mehrmaliger Destillation vollständig in Valeriansäureanhydrid und Benzoesäureanhydrid.

Benzoyl-Oenanthylanhydrid, $\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\C_7H_{13}O\end{matrix}\right\}O$ (Malerba, Ann. 91, 102). — Farbloses Oel von 1,043 spec. Gew., dem Oenanthylsäureanhydrid ähnlich riechend.

Benzoyl-Pelargylanhydrid, $\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\C_9H_{17}O\end{matrix}\right\}O$ (Chiozza, Ann. 85, 231). — Bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses Oel, das einige Grad unter 0° butterartig wird und schwerer als Wasser ist.

Benzoyl-Myristylanhydrid, $\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\C_{14}H_{27}O\end{matrix}\right\}O$ (Malerba, Ann. 91, 104). — Aus siedendem Aether krystallisirt es in glänzenden Blättchen, die bei 38° schmelzen und bei 36° wieder erstarren.

Benzoyl-Stearylanhydrid, $\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\C_{18}H_{35}O\end{matrix}\right\}O$ (Malerba l. c.). — Glänzende bei 70° schmelzende Blättchen.

Benzoyl-Angelicasäureanhydrid, $\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\C_5H_7O\end{matrix}\right\}O$ (Chiozza, Ann. 86, 260). — Oelige, dem Angelicasäureanhydrid gleichende Substanz.

Cuminsäureanhydrid, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}O\\C_{10}H_{11}O\end{matrix}\right\}O$ (Gerhardt, Ann. 87, 77). — Das Product der Einwirkung des Cumylchlorürs auf cuminsaures Natrium wird mit kaltem Wasser gewaschen und in Aether gelöst, der beim Verdunsten das Anhydrid als dickes, farbloses Oel zurücklässt. Es ist geschmacklos, riecht schwach und wird mit der Zeit durch Ausscheidung kleiner, glänzender Rhomben fest.

Cumyl-Benzoylanhydrid, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}O\\C_7H_5O\end{matrix}\right\}O$ (Gerhardt l. c.). — Dickflüssiges, geruchloses Liquidum, von 1,115 spec. Gew. bei 23°; im offenen Gefäss scheint es sich unzersetzt zu verflüchtigen.

Cumyl-Acetylanhydrid, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O$ (Gerhardt l. c.). — Angenehm nach spanischem Wein riechendes Oel.

Cumyl-Oenanthylanhydrid, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}O\\C_7H_{13}O\end{matrix}\right\}O$ (Malerba, Ann. 91, 103). — Farbloses Oel, leichter als Wasser.

§. 435. Es sind noch einige zur Classe der Superoxyde und Supersulfide zu rechnende Verbindungen des Benzoyls bekannt, welchen man vielleicht die rationellen Formeln:

$\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\C_7H_5O\end{matrix}\right\}(\overset{''}{O_2})$,	$\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\C_7H_5O\end{matrix}\right\}(\overset{''}{S_2})$	$\left[\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}(\overset{''}{O_2})\right]$
Benzoylsuperoxyd.	Benzoylsupersulfid.	Acetylsuperoxyd (§. 124).

geben kann; es ist dann (O_2) zweiatomig genommen, indem von den vier Verwandtschaftseinheiten der beiden Atome O zwei zum Zusammenhalten der beiden Atome verbraucht werden; Wasserstoffsuperoxyd bekäme dann die rationelle Formel $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}(\overset{''}{O_2})$.

Benzoylsuperoxyd, $C_{14}H_{10}O_4$ (Brodie, Ann. 108, 80). — Aequivalente Mengen Benzoylchlorür und Bariumsuperoxyd werden in Wasser gemischt. — Aus Aether krystallisirt das Bariumsuperoxyd in grossen, glänzenden Krystallen, die sich etwas über 100° unter schwacher Explosion und Entwickelung von Kohlensäure zersetzen und beim Kochen mit Kalilauge unter Sauerstoffentwickelung benzoesaures Kalium liefern.

Benzoylsupersulfid, $C_{14}H_{10}O_2S_2$ (Mosling, Ann. 118, 304). — Benzoesäureanhydrid wird 20 Stunden im Schwefelwasserstoffstrom auf 120° erhitzt; es gehen Benzoesäure und einige gelbe Oeltropfen über und der Rückstand in der Retorte besteht aus dem Benzoylsupersulfid. Die Bildung erfolgt vielleicht nach der Gleichung:

$$C_{14}H_{10}O_3 + 2H_2S = 3C_7H_6O_2 + C_{14}H_{10}O_2S_2 + C_7H_6O.$$

Benzoesäure-anhydrid. Benzoesäure. Benzoylsupersulfid. Bittermandelöl.

Es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Weingeist, krystallisirt aus heissem Weingeist in farblosen Schuppen, löst sich leicht in Aether und Schwefelkohlenstoff, schmilzt bei 123° und zersetzt sich in etwas höherer Temperatur. Kochende Salpetersäure und Kalilauge sind ohne Einwirkung; die weingeistige Lösung wird nicht von essigsaurem Blei gefällt, zerlegt sich aber mit weingeistigem Kali in benzoesaures Kalium und Schwefelkalium.

Zusammengesetzte Aether der aromatischen Säuren.

§. 436.

Methyläther.

	Formel und Gewicht eines Moleculs.	Schmelzpunkt.	Siedepunkt.	Spec. Gewicht.	Spec. Gew. d. Dampfes (ber.).	Spec. Volumen (ber.).
Benzoesäure-Methyläther	$\left.\begin{matrix}\text{Є}_7\text{H}_5\text{Θ}\\ \text{ЄH}_3\end{matrix}\right\}\text{Θ}$ 136		199°,2	1,1026 (bei 0°)	4,71	152
Nitrobenzoesäure-Methyläther.....	$\left.\begin{matrix}\text{Є}_7\text{H}_4(\text{NΘ}_2)\text{Θ}\\ \text{ЄH}_3\end{matrix}\right\}\text{Θ}$ 181	70°	279°		6,26	179,5
Nitrotoluylsäure-Methyläther.....	$\left.\begin{matrix}\text{Є}_8\text{H}_6(\text{NΘ}_2)\text{Θ}\\ \text{ЄH}_3\end{matrix}\right\}\text{Θ}$ 195				6,75	201,5

Aethyläther.

	Formel und Gewicht eines Moleculs.	Schmelzpunkt.	Siedepunkt.	Spec. Gewicht.	Spec. Gew. d. Dampfes (ber.).	Spec. Volumen (ber.).
Benzoesäure-Aethyläther...........	$\left.\begin{matrix}\text{Є}_7\text{H}_5\text{Θ}\\ \text{Є}_2\text{H}_5\end{matrix}\right\}\text{Θ}$ 150		213°	1,0657 (bei 0°)	5,19	174
Chlorbenzoesäure-Aethyläther.....	$\left.\begin{matrix}\text{Є}_7\text{H}_4\text{ClΘ}\\ \text{Є}_2\text{H}_5\end{matrix}\right\}\text{Θ}$ 184,5		etwa 245°		6,39	187,3
Chlorsalylsäure-Aethyläther.....	$\left.\begin{matrix}\text{Є}_7\text{H}_4\text{ClΘ}\\ \text{Є}_2\text{H}_5\end{matrix}\right\}\text{Θ}$ 184,5		238° bis 242°		6,39	187,3
Bichlorsalylsäure-Aethyläther.....	$\left.\begin{matrix}\text{Є}_7\text{H}_3\text{Cl}_2\text{Θ}\\ \text{Є}_2\text{H}_5\end{matrix}\right\}\text{Θ}$ 219		245°		7,58	208,6
Nitrobenzoesäure-Aethyläther.....	$\left.\begin{matrix}\text{Є}_7\text{H}_4(\text{NΘ}_2)\text{Θ}\\ \text{Є}_2\text{H}_5\end{matrix}\right\}\text{Θ}$ 195	42°	300°		6,75	201,5
Binitrobenzoesäure-Aethyläther.....	$\left.\begin{matrix}\text{Є}_7\text{H}_3(\text{NΘ}_2)_2\text{Θ}\\ \text{Є}_2\text{H}_5\end{matrix}\right\}\text{Θ}$ 240				8,31	229
βToluylsäure-Aethyläther.....	$\left.\begin{matrix}\text{Є}_8\text{H}_7\text{Θ}\\ \text{Є}_2\text{H}_5\end{matrix}\right\}\text{Θ}$ 164		228°		5,67	196
Nitrotoluylsäure-Aethyläther.....	$\left.\begin{matrix}\text{Є}_8\text{H}_6(\text{NΘ}_2)\text{Θ}\\ \text{Є}_2\text{H}_5\end{matrix}\right\}\text{Θ}$ 209	unter 100°			7,23	223,5
Cuminsäure-Aethyläther...........	$\left.\begin{matrix}\text{Є}_{10}\text{H}_{11}\text{Θ}\\ \text{Є}_2\text{H}_5\end{matrix}\right\}\text{Θ}$ 192		240°	leichter als Wasser	6,64	240
Binitrocuminsäure-Aethyläther.....	$\left.\begin{matrix}\text{Є}_{10}\text{H}_9(\text{NΘ}_2)_2\text{Θ}\\ \text{Є}_2\text{H}_5\end{matrix}\right\}\text{Θ}$ 282	77°,5			9,76	295

Phenyläther.

	Formel und Gewicht eines Moleculs.	Schmelzpunkt.	Siedepunkt.	Spec. Gewicht.	Spec. Gew. d. Dampfes (ber.).	Spec. Volumen (ber.).
Benzoesäure-Phenyläther........	$\left.\begin{matrix}\text{Є}_7\text{H}_5\text{Θ}\\ \text{Є}_6\text{H}_5\end{matrix}\right\}\text{Θ}$ 198	66°			6,85	218
Toluylsäure-Phenyläther...........	$\left.\begin{matrix}\text{Є}_8\text{H}_7\text{Θ}\\ \text{Є}_6\text{H}_5\end{matrix}\right\}\text{Θ}$ 212	71° bis 72°			7,34	240
Cuminsäure-Phenyläther...........	$\left.\begin{matrix}\text{Є}_{10}\text{H}_{11}\text{Θ}\\ \text{Є}_6\text{H}_5\end{matrix}\right\}\text{Θ}$ 240	57° bis 58°			8,31	284

Ausser den in dieser Tabelle angeführten zusammengesetzten Aethern sind unten noch einzelne beschrieben, z. B. Amyläther, Al-

lyläther, Aether des zweisäurigen Aethylglycolalkohols und des dreisäurigen Glycerins.

Hinsichtlich der Darstellung und allgemeinen Eigenschaften dieser Aether sind §. 33 und §. 125 nachzusehen.

Methyläther.

Benzoesäure-Methyläther, $\left.\begin{matrix}C_7H_5\Theta\\ CH_3\end{matrix}\right\}\Theta$. — Von Dumas und Peligot 1835 (Ann. 15, 37) entdeckt. — Die Lösung der Benzoesäure in Holzgeist wird nach mehrstündiger Digestion mit Wasser vermischt und das abgeschiedene Oel mit Natron gewaschen, über Chlorcalcium entwässert und rectificirt. — Farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, von 1,1026 spec. Gew. bei 0°, die bei 199°,2 siedet; sie löst Chlorcalcium.

Nitrobenzoesäure-Methyläther, $\left.\begin{matrix}C_7H_4(N\Theta_2)\Theta\\ CH_3\end{matrix}\right\}\Theta$ (Chancel, Ann. 72, 275). — Kleine, weisse, undurchsichtige Säulen, von schwach aromatischem Geruch und erfrischendem Geschmack, die bei 70° schmelzen und bei 279° sieden.

Nitrotoluylsäure-Methyläther, $\left.\begin{matrix}C_8H_6(N\Theta_2)\Theta\\ CH_3\end{matrix}\right\}\Theta$ (Noad, Ann. 63, 302). — Farblose, sternförmig vereinigte Nadeln.

Aethyläther.

Benzoesäure-Aethyläther, $\left.\begin{matrix}C_7H_5\Theta\\ C_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta$. — Dieser Aether wurde schon von Scheele dargestellt. — Am leichtesten gewinnt man ihn durch Destillation von 4 Th. Weingeist mit 2 Th. Benzoesäure und 1 Th. Salzsäure, bis die Hälfte übergegangen ist, Zurückgiessen des Destillats und nochmalige Destillation auf die Hälfte; der Rückstand wird mit Wasser gefällt, mit Sodalösung und Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und rectificirt. — Aether und Benzoesäure bilden bei 360° im verschlossenen Gefäss Benzoeäther, Weingeist und Benzoesäure schon bei 100°; setzt man zur Lösung der Benzoesäure in Weingeist einige Tropfen Salzsäure, so bildet sich schon nach einigen Tagen in gelinder Wärme Benzoeäther. — Bei der Destillation des Tolubalsams geht ein Gemisch von Toluol und Benzoeäther über. — Farbloses, aromatisch riechendes Oel von 1,0657 spec. Gew. bei 0°, das bei 213° siedet.

Wird bei 60° bis 70° Chlorgas durch den Benzoesäureäther geleitet, destillirt, das bis 190° Uebergehende mit Aetzkalk geschüttelt und wieder destillirt, aber mit der Vorsicht, dass kein Kochen eintritt, so geht eine farblose, an der Luft rauchende, erstickend riechende Flüssigkeit von 1,346 spec. Gew. bei 10°,8 über, die bei 188° bis 190° unter sogleich beginnender Zersetzung siedet und von Wasser in Benzoesäure, Essigsäure und Salzsäure zerlegt wird. Wahrscheinlich ist diese Verbindung ein Chlorsubstitutionsproduct des Benzoeäthers (Malaguti, Ann. 32, 43).

Chlorbenzoesäure-Aethyläther, $\left.\begin{matrix}C_7H_4Cl\Theta\\ C_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta$. — Von Limpricht und Uslar (Ann. 102, 262) aus Chlorbenzoylchlorür und

Weingeist dargestellt. Der vorigen Verbindung ähnlich riechendes bei etwa 245° siedendes Liquidum. Er löst sich in einer Mischung von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure und nach 24 Stunden fällt Wasser ein allmälig krystallisirendes Oel, ohne Zweifel Nitrochlorbenzoesäureäther, $\left.\begin{matrix}C_7H_3Cl(NO_2)O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$; aus Weingeist schiesst dieser in grossen wasserhellen Krystallen an.

Chlorsalylsäure-Aethyläther, $\left.\begin{matrix}C_7H_4ClO\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ (Kekulé, Ann. 117, 153). — Das Destillat aus Gaultheriaöl und Phosphorchlorid wird mit Alkohol behandelt. Der Aether ist eine farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit, die bei 238° bis 242° siedet. — Bichlorsalylsäure-Aethyläther, $\left.\begin{matrix}C_7H_3Cl_2O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ (Kekulé, ibid.). — Das oft destillirte Chlorsalylchlorür wird mit Weingeist behandelt. — Er gleicht der vorigen Verbindung und siedet bei 245°. Die weingeistige Lösung giebt mit salpetersaurem Silber sogleich einen Niederschlag von Chlorsilber, wird von Kalilauge unter Bildung von Chlorkalium und monochlorsalylsaurem Kalium, von Ammoniak unter Bildung von Salmiak und Monochlorsalylamid zersetzt.

Nitrobenzoesäure-Aethyläther, $\left.\begin{matrix}C_7H_4(NO_2)O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$. — Er kann durch Behandlung einer Lösung der Nitrobenzoesäure in Weingeist mit Schwefelsäure oder Salzsäure, oder auch durch Eintröpfeln des Benzoeäthers in eine Mischung von 2 Th. concentrirter Schwefelsäure und 1 Th. Salpetersäure dargestellt werden. — Aus Weingeist krystallisirt er in farblosen, rhombischen Säulen, schmilzt bei 42°, kocht bei 300° und riecht gewürzhaft.

Binitrobenzoesäure-Aethyläther, $\left.\begin{matrix}C_7H_3(NO_2)_2O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ (Cahours, Ann. 69, 241. Voit, Ann. 99, 105). — Lange, seideglänzende Nadeln, leicht in heissem, wenig in kaltem Weingeist löslich. Bei Digestion mit Schwefelammonium scheidet sich viel Schwefel ab und das Filtrat hinterlässt beim Verdunsten eine krystallinische Masse.

Sulfobenzoesäure-Aethyläther, $\left.\begin{matrix}C_7H_4SO_3\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}O_2$ (Limpricht und Uslar, Ann. 102, 252). — Er bleibt beim Verdunsten einer Lösung des Sulfobenzoylchlorürs in absolutem Weingeist als schwach ätherisch riechender, syrupartiger Rückstand, der sich in Wasser löst, beim Kochen damit in Weingeist und Sulfobenzoesäure zerfällt und beim Erhitzen sich bedeutend aufbläht und viel Kohle abscheidet. Wird in die weingeistige Lösung des Aethers Ammoniak geleitet, so krystallisirt beim Verdunsten äthylsulfobenzoesaures Ammonium heraus.

Aethylsulfobenzoesäure, $\left.\begin{matrix}C_7H_4SO_3\\(C_2H_5)H\end{matrix}\right\}O_2$. — Aus dem Ammoniumsalz wird mit Platinchlorid alles Ammoniak gefällt, das überschüssige Platin mit Schwefelwasserstoff gefällt und das Filtrat ver-

dunstet; es bleibt ein Syrup, der zuweilen bei längerem Stehen krystallinisch erstarrt und beim Sättigen mit Basen äthylsulfobenzoesaure Salze liefert. Alle Salze sind leicht löslich.

Das Ammoniumsalz, $\left.\begin{matrix} Є_7H_4SΘ_3 \\ (Є_2H_5)(NH_4) \end{matrix}\right\} Θ_2$, wird ausser durch Behandlung der weingeistigen Lösung des Aethers mit Ammoniak auch beim Auflösen des Sulfobenzoylchlorürs in weingeistigem Ammoniak gewonnen. Es bildet grosse, wasserhelle, schön ausgebildete Krystalle, die sich in Wasser und Weingeist leicht, in Aether nicht lösen, bei ungefähr 185° schmelzen und sich in höherer Temperatur zersetzen. — Das Bariumsalz, $\left.\begin{matrix} Є_7H_4SΘ_3 \\ (Є_2H_5)Ba \end{matrix}\right\} Θ_2$, krystallisirt in durchsichtigen, gut ausgebildeten rhombischen Tafeln, die in Wasser sehr leicht löslich sind. — Das Silbersalz bildet concentrisch vereinigte kleine Nadeln.

Toluylsäure-Aethyläther, $\left.\begin{matrix} Є_8H_7Θ \\ Є_2H_5 \end{matrix}\right\} Θ$ (Noad, Ann. 63, 295). — Farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit, die bei 228° siedet.

Nitrotoluylsäure-Aethyläther, $\left.\begin{matrix} Є_8H_6(NΘ_2)Θ \\ Є_2H_5 \end{matrix}\right\} Θ$. — Lichtgelbe, angenehm riechende Krystalle, die unter 100° schmelzen.

Cuminsäure-Aethyläther, $\left.\begin{matrix} Є_{10}H_{11}Θ \\ Є_2H_5 \end{matrix}\right\} Θ$ (Gerhardt und Cahours, Ann. 38, 81). — Farblose, nach Reinetten riechende Flüssigkeit, welche bei 240° siedet und leichter als Wasser ist.

Binitrocuminsäure-Aethyläther, $\left.\begin{matrix} Є_{10}H_9(NΘ_2)_2Θ \\ Є_2H_5 \end{matrix}\right\} Θ$ (Kraut, Centralbl. 1859, 86). — Farblose, zusammengesetzte Krystalle, die bei 77°,5 schmelzen.

Amyläther.

Benzoesäure-Amyläther, $\left.\begin{matrix} Є_7H_5Θ \\ Є_5H_{11} \end{matrix}\right\} Θ$ (Rieckher, Ann. 64, 337). — Eigenthümlich riechende Flüssigkeit von 1,0039 spec. Gew. bei 0°, die bei 261° siedet.

Cetyläther.

Benzoesäure-Cetyläther, $\left.\begin{matrix} Є_7H_5Θ \\ Є_{16}H_{33} \end{matrix}\right\} Θ$ (Becker, Ann. 102, 221). — Er wird aus Cetylalkohol und Chlorbenzoyl dargestellt und aus der ätherischen Lösung durch Weingeist in Schuppen gefällt, die bei 30° schmelzen; in Aether ist er leicht, in Weingeist schwer löslich.

Allyläther.

Benzoesäure-Allyläther, $\left.\begin{matrix} Є_7H_5Θ \\ Є_3H_5 \end{matrix}\right\} Θ$ (Cahours und Hofmann, Ann. 102, 297). — Bernsteingelbe, dem Aethyläther ähnlich riechende Flüssigkeit, die schwerer als Wasser ist und bei 228° siedet.

Zusammengesetzte Aether der zweisäurigen Alkohole.

Benzoesäure-Aethylglycoläther, $\left.\begin{matrix} \overset{''}{C_2H_4} \\ (C_7H_5O)_2 \end{matrix}\right\} O_2$ (Wurtz, Ann. de Chim. et de Phys. 1859, 55, 436). — 68 Th. benzoesaures Silber und 29 Th. Elaylbromür werden mehrere Tage auf 100° erwärmt; das Product löst man in Aether, schüttelt es mit wenig gelöschtem Kalk und verdunstet das Filtrat. Benzoesäure mit überschüssigem Glycolalkohol auf 200° erhitzt liefert dieselbe Verbindung. — Glänzende, farblose Prismen, die bei 67° schmelzen und über 360° unzersetzt destilliren.

Zusammengesetzte Aether der dreisäurigen Alkohole.

Benzoycin, $\left.\begin{matrix} \overset{'''}{C_3H_5} \\ (C_7H_5O)H_2 \end{matrix}\right\} O_3$ (Berthelot, Ann. 88, 311). — Benzoesäure und Glycerin werden auf 200° bis 275° erhitzt. Zähflüssiges, blondes Oel, von 1,228 spec. Gew.

Tribenzoycin, $\left.\begin{matrix} \overset{'''}{C_3H_5} \\ (C_7H_7O)_3 \end{matrix}\right\} O_3$ (Berthelot, Ann. 92, 302), krystallisirt in weissen Nadeln.

Benzochlorhydrin, $\left.\begin{matrix} \overset{'''}{C_3H_5} \\ (C_7H_5O)H \\ Cl \end{matrix}\right\} O$ (Berthelot l. c.). — Entsteht bei Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf Benzoesäure und Glycerin und ist ein neutrales Oel (vergl. §. 225).

§. 437. Benzoesäure-Phenyläther, $\left.\begin{matrix} C_7H_5O \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} O$. — Diese Verbindung wurde 1859 von Gerhardt und Laurent (Ann. 75, 75) durch Einwirkung des Chlorbenzoyls auf Phenylalkohol dargestellt. Schon 1845 erhielten Ettling und Stenhouse (Ann. 53, 87 und 91) bei der trocknen Destillation des benzoesauren Kupfers und 1853 Gerhardt (Ann. 87, 161) bei der trocknen Destillation des Benzoyl-Salicylanhydrids eine krystallinische Verbindung, die sie Benzoeoxyd nannten, von welcher List und Limpricht 1854 (Ann. 90, 190) aber nachwiesen, dass sie identisch mit dem Benzoesäure-Phenyläther sei. — Man erwärmt Phenylalkohol mit Chlorbenzoyl, so lange noch eine Einwirkung stattfindet, und reinigt das beim Erkalten erstarrende Product durch Umkrystallisiren aus Weingeist und Aether. — Benzoylsalicylsäure zerlegt sich bei trockner Destillation in Kohlensäure und Benzoesäure-Phenyläther. — Das bei trockner Destillation des benzoesauren Kupfers gewonnene Destillat wird mit Sodalösung destillirt, wobei Benzol übergeht, der Rückstand durch Waschen mit Wasser von benzoesaurem Natrium befreit und dann in heissem Weingeist gelöst, aus dem sich Krystalle des Benzoesäure-Phenyläthers abscheiden, während Phenylalkohol, Phenyläther und einige andere Producte in der weingeistigen Mutterlauge bleiben. — Der Benzoesäure-Phenyläther krystallisirt in rhombischen Prismen, die bei 66° schmelzen, in höherer Temperatur unverändert sublimiren, angenehm nach Geranium riechen, sich nicht in Wasser, wenig in kaltem, leicht in heissem Weingeist und Aether lösen. Wässriges Kali zeigt erst bei 150° bis 170° Einwirkung, von weingeistigem Kali wird es in Benzoesäure und Phenylalkohol, von

concentrirter Schwefelsäure in Benzoesäure und Phenylschwefelsäure zerlegt. Mit Ammoniak auf 150° erhitzt bilden sich Phenylalkohol und Benzamid. Chlor und Brom bilden Substitutionsproducte, ebenso eine Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure.

Benzoesäure-Chlorphenyläther, $\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\C_6H_4Cl\end{matrix}\right\}O$ (Stenhouse l. c.). — Chlor leitet man 6 Tage in geschmolzenen Benzoesäure-Phenyläther und reinigt das abgepresste Product durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Aether. — Grosse, glatte, unangenehm riechende Tafeln, welche bei 87° schmelzen, in höherer Temperatur sublimiren und von weingeistigem Kali in Benzoesäure und Chlorphenylalkohol zerlegt werden.

Benzoesäure-Brom- und Bibromphenyläther, $\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\C_6H_4Br\end{matrix}\right\}O$ und $\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\C_6H_3Br_2\end{matrix}\right\}O$ (List und Limpricht l. c.). — Ein Gemenge dieser Verbindung bildet sich bei gewöhnlicher Temperatur aus Brom und Benzoesäure-Phenyläther, das aus Weingeist in langen, dendritisch vereinigten Nadeln krystallisirt und durch Krystallisation nicht getrennt werden kann. Es löst sich leicht in Aether und heissem Weingeist, nicht in Wasser, schmilzt unter 100° und sublimirt in höherer Temperatur scheinbar unzersetzt. Weingeistiges Kali oder concentrirte Schwefelsäure zerlegen die Krystalle in Benzoesäure und Brom- und Bibromphenyläther.

Benzoesäure-Binitrophenyläther, $\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\C_6H_3(NO_2)_2\end{matrix}\right\}O$ (Gerhardt und Laurent l. c.). — Binitrophenylalkohol wird mit Chlorbenzoyl gelinde erwärmt und das mit Ammoniak gewaschene Product aus Weingeist umkrystallisirt. — Gelbe, rhombische Blättchen, unlöslich in Wasser, schwer löslich in kochendem Weingeist, ziemlich leicht löslich in kochendem Aether.

Benzoesäure-Trinitrophenyläther, $\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\C_6H_2(NO_2)_3\end{matrix}\right\}O$ (Gerhardt und Laurent l. c.). — Er wird aus Chlorbenzoyl und Trinitrophenylalkohol dargestellt. — Goldgelbe, glänzende Blättchen, nicht in Wasser, wenig in Aether und Weingeist in der Kälte, mehr in der Wärme löslich; sie schmelzen in der Hitze, erstarren beim Erkalten wieder krystallinisch und verpuffen in höherer Temperatur.

Nitrobenzoesäure-Binitrophenyläther, $\left.\begin{matrix}C_7H_4(NO_2)O\\C_6H_3(NO_2)_2\end{matrix}\right\}O$ (List und Limpricht l. c.). — In ein kalt gehaltenes Gemisch von 1 Th. Salpetersäure und 2 Th. Schwefelsäure trägt man in kleinen Portionen den Benzoesäure-Phenyläther, wäscht die sich ausscheidenden Krystalle und den mit Wasser gefällten Niederschlag mit Wasser und Weingeist und krystallisirt aus heissem Weingeist oder Aether um. — Kleine, weisse Krystalle, nicht in kaltem Weingeist und Aether, wenig in heissem Weingeist und Aether löslich, bei 150° schmelzend und beim Erkalten zu einer durchsichtigen Masse erstarrend, die erst beim Berühren mit einem scharfen Gegenstande krystallinisch wird. Mit weingeistigem Kali und concentrirter Schwefelsäure tritt Zerlegung in Nitrobenzoesäure und Binitrophenylalkohol ein. Brom ist selbst bei anhaltendem Erhitzen ohne Einwirkung.

Nitrobenzoesäure-Bibromphenylalkohol, $\left.\begin{matrix}\text{Ȼ}_7\,H_4\,(N\,\Theta)_2\,\Theta \\ \text{Ȼ}_6\,H_3\,Br_2\end{matrix}\right\}\Theta$ (List und Limpricht l. c.). — Benzoesäure-Bibromphenyläther trägt man in die Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure, woraus sich die neue Verbindung fast vollständig als Harz abscheidet. — Aus einer Lösung in einer grossen Menge heissen Weingeistes krystallisirt sie in kleinen warzenförmig vereinigten Nadeln, aus concentrirteren Lösungen scheidet sie sich ölförmig ab; sie schmilzt zwischen 90° und 100° und zerlegt sich mit weingeistigem Kali in Nitrobenzoesäure und Bibromphenylalkohol.

Toluylsäure-Phenyläther, $\left.\begin{matrix}\text{Ȼ}_8\,H_7\,\Theta \\ \text{Ȼ}_6\,H_5\end{matrix}\right\}\Theta$ (Kraut, Jahresber. 1858, 406). — Er geht bei der trocknen Destillation der Toluylsalicylsäure als farbloses Oel über, das bald erstarrt und durch Kochen mit sehr verdünnter Kalilauge und Umkrystallisiren aus Aetherweingeist gereinigt wird. — Der Toluylsäure-Phenyläther krystallisirt in perlglänzenden, weissen Blättchen, riecht geranienartig und schmilzt bei 71° bis 72°.

Cuminsäure-Phenyläther, $\left.\begin{matrix}\text{Ȼ}_{10}\,H_{11}\,\Theta \\ \text{Ȼ}_6\,H_5\end{matrix}\right\}\Theta$ (Kraut, ibid.). — Er bildet bei 57° bis 58° schmelzende Krystalle, die mit salpetersaurem Natrium gemengt und dann mit concentrirter Schwefelsäure zum Sieden erhitzt Binitrocuminsäure liefern.

Chlorüre (Bromüre und Jodüre), $\left.\begin{matrix}\text{Ȼ}_n\,H_{2n-9}\,\Theta \\ Cl\end{matrix}\right\}.$

§. 438.

	Formel und Gewicht eines Moleculs.	Schmelzpunkt.	Siedepunkt.	Spec. Gewicht.	Spec. Gew. d. Dampfes (ber.).	Spec. Volumen (ber.).
Benzoylchlorür . .	$\left.\begin{matrix}\text{Ȼ}_7\,H_5\,\Theta \\ Cl\end{matrix}\right\}$ 140,5		198°,7	1,2324 bei 0°	4,86	139,5
Chlorbenzoylchlorür	$\left.\begin{matrix}\text{Ȼ}_7\,H_4\,Cl\,\Theta \\ Cl\end{matrix}\right\}$ 175		225°		6,06	156,8
Chlorsalylchlorür	$\left.\begin{matrix}\text{Ȼ}_7\,H_4\,Cl\,\Theta \\ Cl\end{matrix}\right\}$ 175		225°		6,06	156,8
Nitrobenzoylchlorür	$\left.\begin{matrix}\text{Ȼ}_7\,H_4\,(N\,\Theta_2)\,\Theta \\ Cl\end{matrix}\right\}$ 185,5		265° bis 268°		6,42	167
Benzoylbromür . .	$\left.\begin{matrix}\text{Ȼ}_7\,H_5\,\Theta \\ Br\end{matrix}\right\}$ 185				6,41	144,5
Benzoyljodür. . . .	$\left.\begin{matrix}\text{Ȼ}_7\,H_5\,\Theta \\ J\end{matrix}\right\}$ 232				8,03	154,2
Benzoylcyanür. . .	$\left.\begin{matrix}\text{Ȼ}_7\,H_5\,\Theta \\ Cy\end{matrix}\right\}$ 131	31°	206° bis 208°		4,53	144,7
βToluylchlorür . .	$\left.\begin{matrix}\text{Ȼ}_8\,H_7\,\Theta \\ Cl\end{matrix}\right\}$ 154,5		214° bis 216°	1,175	5,34	161,5
Cumylchlorür . . .	$\left.\begin{matrix}\text{Ȼ}_{10}\,H_{11}\,\Theta \\ Cl\end{matrix}\right\}$ 182,5		256° bis 258°	1,107 bei 15°	6,32	205,5

Dem §. 132 Erwähnten haben wir hier nur noch hinzuzufügen, dass ausser nach den dort beschriebenen Methoden einige dieser Chlorüre auch durch Einwirkung des Chlors auf die Aldehyde dargestellt werden können:

$$\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\H\end{matrix}\right\} + 2\,Cl = \left.\begin{matrix}C_7H_5O\\Cl\end{matrix}\right\} + HCl.$$

Benzaldehyd. Benzoylchlorür.

Benzoylchlorür, $\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\Cl\end{matrix}\right\}$. — Es wurde schon 1832 von Liebig und Wöhler bei Behandlung des Benzaldehyds mit Chlor entdeckt (Ann. 3, 262), später noch von Cahours (Ann. 60, 251), Gerhardt (Ann. 87, 63) und Anderen untersucht.

Durch reines Bittermandelöl wird trocknes Chlor geleitet und die Einwirkung zuletzt durch Erhitzung unterstützt, bis sich keine Salzsäure mehr entwickelt. — In einer tubulirten und mit Thermometer versehenen Retorte erhitzt man ein Gemenge von 2 Th. Phosphorchlorid und 1 Th. geschmolzener und wieder gröblich zerkleinerter Benzoesäure, wechselt die Vorlage, wenn das Thermometer auf 120° gestiegen ist (Phosphoroxychlorid), und scheidet aus dem Rückstande durch fractionirte Destillation das bei 198° siedende Benzoylchlorür. — 1 Th. benzoesaures Natrium wird mit 2,8 Phosphoroxychlorid zusammengebracht. — Entsteht auch beim Erhitzen von Benzoesäure mit Chlornatrium und saurem schwefelsaurem Natrium (Beketoff, Ann. 109, 256).

Wasserhelles, das Licht stark brechendes Liquidum, von eigenthümlichem Geruch und die Augen stark angreifend; das spec. Gew. bei 0° ist 1,2324, es siedet bei 198°,7 unzersetzt.

Ueber die meisten Zersetzungen ist §. 32, 1 nachzusehen.

Mit den Bromüren, Jodüren und Cyanüren der Metalle entstehen Benzoylbromür, -jodür und -cyanür, mit Schwefelmetallen Thiobenzoesäureanhydrid (§. 434) (Liebig und Wöhler). Mit Wasserstoffkupfer bilden sich Benzaldehyd und Kupferchlorür (Chiozza, Ann. 85, 232).

Beim Eintropfen in ein Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure tritt Erwärmung und Entwickelung von Chlor und eines anderen, die Augen stark zu Thränen reizenden Gases ein. Wasser fällt daraus Nitrobenzoesäure (Voit, Ann. 99, 101).

Ameisensaures Natrium und Benzoylchlorür liefern Chlornatrium, Kohlenoxyd und Benzoesäure (§. 124), mit oxalsaurem Kalium entsteht Benzoesäureanhydrid (§. 333) (Gerhardt, l. c.). — Oxamid und Benzoylchlorür wirken erst in hoher Temperatur auf einander, wobei Salzsäure, Kohlensäure, Wasser, Blausäure und Benzonitril entstehen (Chiozza):

$$C_7H_5O,Cl + C_2H_4N_2O_2 = HCl + CO_2 + H_2O + CNH + C_7H_5N.$$

Oxamid. Benzonitril.

Mit Sulfocyankalium erhitzt sich das Benzoylchlorür bedeutend, es tritt der Geruch nach Schwefelwasserstoff auf und bei der Destillation geht Benzonitril über (Schiff, Ann. 99, 117):

$$2\,C_7H_5O,Cl + 2\,CNKS = 2\,KCl + 2\,C_7H_5N + CO_2 + CS_2.$$

Sulfocyankalium. Benzonitril.

Mit cyansaurem Kalium entsteht beim Erwärmen eine breiige, beim Erkalten erstarrende Masse, welche bei der Destillation Benzonitril liefert (Schiff, Ann. 101, 93), während im Rückstande Kyaphenin bleibt (Cloez, Ann. 115, 23):

$$\underset{}{C_7H_5O,Cl} + \underset{\text{Cyansaures Kalium.}}{CNKO} = \underset{\text{Benzonitril.}}{C_7H_5N} + KaCl + CO_2.$$

Trägt man in kalt gehaltenes Benzoylchlorür Aldehydammoniak nach und nach in kleinen Portionen, bis die Masse fest geworden ist, entfernt durch Waschen mit Wasser Salmiak und löst den Rückstand in heissem Weingeist, so krystallisiren beim Erkalten feine concentrisch vereinigte weisse Nadeln, welche nach der Formel $C_{16}H_{16}N_2O_2$ zusammengesetzt zu sein scheinen. Sie sind nicht im Wasser, schwer in Weingeist und Aether in der Kälte, leicht in der Wärme löslich, schmelzen beim Erhitzen und sublimiren zum Theil unzersetzt, zerlegen sich beim Kochen mit Kalilauge oder Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure in Benzoesäure und ein braunes (Aldehyd-) Harz mit Bleisuperoxyd und Schwefelsäure, oder mit salpetriger Säure in Aldehyd und Benzamid (Limpricht, Ann. 99, 119).

Benzoylchlorür und Phosphorchlorid zersetzen sich bei mehrtägigem Erhitzen auf 200° in Phosphorchlorid und eine Verbindung $C_7H_5Cl_3$. (Dem Chloroform entsprechende Verbindung der Benzoereihe?) — Man entfernt das Oxychlorid durch Erhitzen auf 110°, schüttelt den Rückstand mit Kalilauge und Wasser, löst in Weingeist und fällt daraus mit Wasser. — Schwach gelbliche neutrale Flüssigkeit, in Aether und Alkohol, aber nicht in Wasser löslich, bei 130° bis 140° sich zersetzend, mit Wasser auf 150° erhitzt in Salzsäure und Benzoesäure zerfallend und mit essigsaurem Silber sogleich Chlorsilber gebend (Rösing und Schischkoff, Centralbl. 1858, 326).

Chlorbenzoylchlorür, $\left.\begin{matrix} C_7H_4ClO \\ Cl \end{matrix}\right\}$ (Limpricht und Uslar, Ann. 102, 262). — Aus Chlorbenzoesäure und Phosphorchlorid dargestellt, ist es eine stark lichtbrechende, wasserhelle Flüssigkeit, die bei 225° siedet. — Die Sulfobenzoesäure liefert bei der Destillation mit Phosphorchlorid ein nach wiederholten Rectificationen gelbes, über 225° siedendes Liquidum, welches von Wasser und Alkalien in Salzsäure und Chlorbenzoesäure zerlegt wird, aber nicht das reine Chlorür dieser letzteren ist; es enthält weniger Chlor und noch Schwefel.

Chlorsalylchlorür, isomer mit der vorigen Verbindung, entsteht bei der Destillation der Salicylsäure mit Phosphorchlorid (Chiozza, Ann. 83, 318) — und lässt sich nicht ganz rein erhalten, sondern verwandelt sich bei wiederholten Destillationen in das Chlorür der Bichlorsalylsäure (Kekulé, Ann. 117, 149); — oder des salicylsauren Natriums mit Phosphoroxychlorid (Kolbe und Lautemann, Ann. 115, 183); es siedet über 240° und zersetzt sich mit heissem Wasser in Chlorsalylsäure und Salzsäure.

Bei Behandlung des rohen Chlorsalylsäurechlorids mit heissem Wasser und Alkalien bleibt ein hellgelbes Oel, das nach dem Trocknen über Chlorcalcium bei 260° farblos überdestillirt und nach einiger Zeit zu einer prächtigen Krystallmasse erstarrt. Diese Verbindung riecht schwach nicht unangenehm, besitzt im geschmolzenen Zustande das spec. Gew. 1,51, schmilzt bei 30° und zersetzt sich mit Wasser bei 150° in Salzsäure und Chlorsalylsäure; die Zusammensetzung ist $\mathrm{C_7H_4Cl_4}$ und sie verhält sich zur Chlorsalylsäure, wie das oben beschriebene aus Benzoylchlorür und Phosphorchlorid entstehende Product $\mathrm{C_7H_5Cl_3}$ zur Benzoesäure (Kolbe und Lautemann, l. c.).

Nitrobenzoylchlorür, $\left.\begin{matrix}\mathrm{C_7H_4(N\Theta_2)\Theta}\\ \mathrm{Cl}\end{matrix}\right\}$. — Es entsteht bei Einwirkung des Chlors auf Nitrobenzaldehyd im Sonnenlichte (Bertagnini, Ann. 79, 268), oder des Phosphorchlorids auf Nitrobenzoesäure (Cahours, Ann. 70, 42). Dem Chlorbenzoyl ähnlich riechende, gelbliche Flüssigkeit, die zwischen 265° und 268° siedet, schwerer als Wasser ist und sich in Aether unzersetzt löst.

Sulfobenzoylchlorür, $\left.\begin{matrix}\mathrm{C_7H_4S\Theta_3}\\ \mathrm{Cl_2}\end{matrix}\right\}$ (Limpricht und Uslar, Ann. 102, 249). — 1 Th. vollkommen trockne Sulfobenzoesäure wird mit 2 Th. Phosphorchlorid in einer Retorte auf 170° erhitzt, der Rückstand mit kaltem Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. — Gelbliches, dickflüssiges Oel, schwach und unangenehm riechend, schwerer als Wasser und bei 300° unter Hinterlassung von Kohle unreines Chlorbenzoylchlorür liefernd (siehe oben).

Sulfobenzoyloxychlorür, $\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{C_7H_4S\Theta_3}\end{matrix}\right\}\Theta\\ \mathrm{Cl}\end{matrix}\right\}$ (Limpricht und Uslar, Ann. 108, 30). — Die vorige Verbindung wird mit wenig Wasser mehrere Wochen in Berührung gelassen, oder gleiche Gewichtstheile Sulfobenzoesäure und Phosphorchlorid auf 170° erhitzt, der Rückstand mit Wasser gewaschen und aus wasserfreiem Aether umkrystallisirt. — Kleine weisse Warzen, die leicht schmelzen, in höherer Temperatur sich zersetzen und bei Behandlung mit Wasser allmälig, mit Alkalien schneller in Sulfobenzoesäure und Salzsäure zerfallen.

Benzoylbromür, $\left.\begin{matrix}\mathrm{C_7H_5\Theta}\\ \mathrm{Br}\end{matrix}\right\}$ (Liebig und Wöhler, Ann. 3, 266). — Brom erwärmt man mit Bittermandelöl. — Weiche, bei gewöhnlicher Temperatur halbflüssige, grossblättrige Krystallmasse, die dem Chlorbenzoyl ähnlich, aber schwächer riecht und sich mit Wasser langsam zersetzt.

Benzoyljodür, $\left.\begin{matrix}\mathrm{C_7H_5\Theta}\\ \mathrm{J}\end{matrix}\right\}$ (Liebig und Wöhler, l. c.). — Chlorbenzoyl wird mit Jodkalium destillirt. — Farblose, blätterig krystallinische Masse, welche leicht unter anfangender Zersetzung schmilzt.

Benzoylcyanür, $\left.\begin{matrix}\mathrm{C_7H_5\Theta}\\ \mathrm{CN}\end{matrix}\right\}$ (Liebig und Wöhler, l. c. Kolbe, Ann. 90, 62; 98, 344). — Benzoylchlorür wird mit Cyanquecksilber destillirt

das Destillat mit warmem Wasser gewaschen, nach dem Erstarren zwischen Papier gepresst und über Schwefelsäure getrocknet.

Farblose, grosse tafelförmige Krystalle, die bei 31° schmelzen und lange flüssig bleiben, zwischen 206° bis 208° sieden und von kochendem Wasser kaum zersetzt werden. Beim Kochen mit Kalilauge entsteht Cyankalium und benzoesaures Kalium, beim Erwärmen mit Salzsäure und Zink eine gelbe schmierige Masse, die bei der Destillation mit Kalilauge Benzaldehyd in reichlicher Menge liefert.

*α*Toluylchlorür, $\left.\begin{matrix}C_8H_7\Theta\\ Cl\end{matrix}\right\}$ (Müller und Strecker, Ann. 113, 68). — Schwere, farblose Flüssigkeit. — *β*Toluylchlorür (Cahours, Ann. 108, 316) besitzt das spec. Gew. 1,175 und siedet zwischen 214° und 216°.

Cumylchlorür, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}\Theta\\ Cl\end{matrix}\right\}$ (Cahours, Ann. 60, 254; 70, 45. Gerhardt, Ann. 87, 64). — Wasserhelle, sehr dünne Flüssigkeit von 1,07 spec. Gew. bei 15°, die zwischen 256° und 258° siedet.

Amide der aromatischen Säuren.

§. 439.

	Formel und Gewicht eines Moleculs.		Schmelzpunkt.
Benzamid	$\left.\begin{matrix}C_7H_5\Theta\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N$	121	115°
Chlorbenzamid	$\left.\begin{matrix}C_7H_4Cl\Theta\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N$	155,5	122°
Chlorsalylamid	$\left.\begin{matrix}C_7H_4Cl\Theta\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N$	155,5	139°
Nitrobenzamid	$\left.\begin{matrix}C_7H_4(N\Theta_2)\Theta\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N$	166	über 100°
Binitrobenzamid	$\left.\begin{matrix}C_7H_3(N\Theta_2)_2\Theta\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N$	211	183°
Toluylamid	$\left.\begin{matrix}C_8H_7\Theta\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N$	135	
Cuminamid	$\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}\Theta\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N$	163	

Vergl. §. 36 und §. 134.

Benzamid, $\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\H\\H\end{matrix}\right\}N$. — Es wurde von Liebig und Wöhler (Ann. 3, 268) entdeckt. — Kohlensaures Ammonium und Benzoylchlorür werden zusammengerieben und gelinde erwärmt; man entfernt durch Waschen mit kaltem Wasser den Salmiak und reinigt den Rückstand durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser oder Weingeist. — Benzoesäureäther lässt man mit concentrirtem wässrigem Ammoniak in einer verschlossenen Flasche so lange in Berührung, als sich noch Krystalle von Benzamid absetzen. — Benzoesäureanhydrid liefert mit wässrigem Ammoniak Benzamid. — Hippursäure wird mit Wasser und Bleisuperoxyd so lange gekocht, als sich noch Kohlensäure entwickelt, und von Zeit zu Zeit durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure das gebildete hippursaure Blei zersetzt; aus dem heissen Filtrat krystallisirt Hippursäure und beim Verdunsten der davon getrennten Flüssigkeit Benzamid heraus (Fehling, Ann. 28, 48).

Aus heisser wässriger Lösung krystallisirt das Benzamid bei schnellem Erkalten in Blättchen, bei langsamem in feinen Nadeln, die sich nach einiger Zeit in grosse Krystalle verwandeln; es löst sich leicht in Alkohol, Aether und heissem Wasser, wenig in kaltem Wasser, schmilzt bei 115°, verdampft in etwas höherer Temperatur und lässt sich unverändert destilliren.

Das Benzamid liefert Benzonitril, wenn es in Dampfform durch ein rothglühendes Rohr geleitet, oder mit Phosphorchlorid, Benzoylchlorür oder Benzoesäureanhydrid destillirt wird. Die Gleichungen für diese beiden letzten Zersetzungen sind:

$$C_7H_7NO + \underset{\text{Benzoylchlorür.}}{C_7H_5O,Cl} = \underset{\text{Benzoesäure.}}{C_7H_6O_2} + \underset{\text{Benzonitril.}}{C_7H_5N} + HCl.$$

$$C_7H_7NO + \underset{\text{Benzoesäureanhydrid.}}{C_{14}H_{10}O_3} = \underset{\text{Benzoesäure.}}{2\,C_7H_6O_2} + \underset{\text{Benzonitril.}}{C_7H_5N}.$$

Das Benzamid löst Quecksilberoxyd in reichlicher Menge und bildet damit eine in heissem Weingeist lösliche, in blendend weissen Blättchen krystallisirende Verbindung: $\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\Hg\\H\end{matrix}\right\}N$ (Dessaignes, Ann. 82, 234). — In warmer concentrirter Salzsäure löst sich das Benzamid und beim Erkalten scheiden sich lange zusammengehäufte Nadeln ab, welche an der Luft fortwährend Salzsäure abdunsten; die Zusammensetzung ist wahrscheinlich: $\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\H\\H\end{matrix}\right\}N,HCl$ (Dessaignes, l. c.). — Von Brom wird das Benzamid ohne Zersetzung gelöst und in Winterkälte setzen sich rubinrothe Krystalle, $\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\H\\H\end{matrix}\right\}N,Br_2$, ab, die an der Luft Brom entwickeln, von Wasser langsam, von Ammoniak sogleich unter Abscheidung von Benzamid zersetzt werden (Laurent, Journ. f. prakt. Chem. 35, 433).

Chlorbenzamid, $\left.\begin{matrix}C_7H_4ClO\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ (Limpricht und Uslar, Ann. 102, 263). — Blättrige Krystalle, leicht in Weingeist und heissem Was-

ser, wenig in kaltem Wasser löslich, bei 122° schmelzend und in geringer Menge sublimirend.

Chlorsalylamid, $\left.\begin{matrix}Ȼ_7H_4ClƟ\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N$ (Kekulé, Ann. 117, 154). — Aus dem Destillat der Salicylsäure mit Phosphorchlorid und Ammoniak oder kohlensaurem Ammonium dargestellt, krystallisirt es aus heissem Wasser in langen Nadeln, die leicht in Weingeist, Aether und heissem Wasser, wenig in kaltem Wasser löslich sind, bei 139° schmelzen und unzersetzt sublimiren.

Nitrobenzamid, $\left.\begin{matrix}Ȼ_7H_4(NƟ_2)Ɵ\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N$. — Es wurde von Field (Ann. 65, 55) beim Erhitzen des nitrobenzoesauren Ammoniums entdeckt, lässt sich aber leichter aus Nitrobenzoeäther oder Nitrobenzoylchlorür mit Ammoniak darstellen. — Gelbe, über 100° schmelzende lange Nadeln, die gegen die gewöhnlichen Lösungsmittel sich wie Benzamid verhalten. — Die weingeistige Lösung erleidet von Schwefelammonium eine complicirte Zersetzung, die wässrige liefert damit

Benzalaninamid, $\left.\begin{matrix}ȻƟ\\ Ȼ_6H_4\\ H_2\\ H_2\end{matrix}\right\}N_2$ (Chancel, Ann. 72, 276).

Binitrobenzamid, $\left.\begin{matrix}Ȼ_7H_3(NƟ_2)_2Ɵ\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N$ (Voit, Ann. 99, 105). — Schwach gelblich gefärbte Blättchen oder Säulen, die bei 183° schmelzen und sich in höherer Temperatur zersetzen ohne zu sublimiren.

Thiobenzamid, $\left.\begin{matrix}Ȼ_7H_5S\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N$ (Cahours, Journ. f. prakt. Chem. 45, 354). — In eine schwach ammoniakalische weingeistige Lösung des Benzonitrils leitet man Schwefelwasserstoff, dampft ein, vermischt mit Wasser und löst den gelben flockigen Niederschlag in kochendem Wasser, woraus beim Erkalten lange, schwefelgelbe, seideglänzende Nadeln des Thiobenzamids anschiessen. Quecksilberoxyd zerlegt sie in Wasser, Schwefelquecksilber und Benzonitril; salpetersaures Silber bewirkt eine ganz ähnliche Zersetzung.

Sulfobenzamid, $\left.\begin{matrix}Ȼ_7H_4SƟ_3\\ H_2\\ H_2\end{matrix}\right\}N_2 + H_2Ɵ$ (Limpricht und Uslar, Ann. 102, 253; 106, 32). — Sulfobenzoylchlorür wird in kleinen Portionen zu concentrirtem wässrigem Ammoniak gefügt, nach dem Erkalten der Niederschlag mit kaltem Wasser gewaschen und aus heissem Weingeist unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. — Kleine Nadeln, in Wasser und Weingeist in der Wärme leicht, in der Kälte schwer löslich; sie verlieren bei 100° das Krystallwasser und setzen sich dann aus einer Lösung in

heissem absolutem Weingeist in kleinen glasglänzenden, wasserfreien Krystallen ab; bei 170° tritt Schmelzung ein, die geschmolzene Masse bleibt lange weich und erstarrt zuletzt zu einer glasigen Masse; zwischen 270° und 290° ist Zersetzung in geringem Grade wahrnehmbar. — Das Sulfobenzamid geht beim Kochen mit Alkalien unter Ammoniakentwickelung in Sulfobenzaminsäure über. Phosphorchlorid wirkt erst gegen 100° auf das Sulfobenzamid ein; wird diese Temperatur nicht überschritten, so bleibt ein beim Erkalten zäher Syrup, der wahrscheinlich $C_7H_6N_2SO_2,HCl$ zusammengesetzt ist und nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Sulfobenzamid.}}{C_7H_8N_2SO_4} + PCl_5 = C_7H_6N_2SO_2,HCl + PCl_3O + HCl$$

entsteht; destillirt man dagegen, so gehen Phosphoroxychlorid und gechlortes Benzonitril über:

$$C_7H_6N_2SO_2,HCl = \underset{\text{Gechlortes Benzonitril.}}{C_7H_4ClN} + SO_2 + NH_3.$$

Wird der in der Retorte bleibende (noch mit Phosphorchlorid gemengte) Syrup mit Wasser oder Ammoniak übergossen, so löst sich zuerst Alles; bald scheiden sich aber Krystalle ab, von welchen man nach dem Abdampfen noch eine grössere Menge bekommt. Sie sind zusammengesetzt $C_7H_6N_2SO_2$, schmelzen bei 145°, erstarren wieder krystallinisch und liefern beim Kochen mit Kali unter Ammoniakentwickelung Sulfobenzoesäure. — Dieselben Krystalle gewinnt man aus der einige Zeit geschmolzenen Sulfobenzaminsäure (welche dabei wohl Sulfobenzoesäureanhydrid wird, siehe unten), wenn man diese mit der doppelten Menge Phosphorchlorid destillirt und das mit Wasser gewaschene Destillat mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit zusammenbringt; die Metamorphosen erfolgen wahrscheinlich nach den Gleichungen:

$$C_7H_4SO_4 + 2PCl_5 = C_7H_2SO_2,Cl_2 + 2PCl_3O + 2HCl.$$

$$C_7H_2SO_2,Cl_2 + 2NH_3 = C_7H_6N_2SO_2 + 2HCl.$$

Sulfobenzaminsäure, $\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\\C_7H_4SO_3\end{matrix}\right\}N\\H\end{matrix}\right\}O$ (Limpricht und Uslar, l. c.). — Sie bildet sich aus Sulfobenzamid oder methylsulfobenzoesaurem Ammonium beim Erwärmen mit Kalilauge. — Sulfobenzamid wird mit Kalilauge zum Brei angerührt und einige Stunden im Wasserbade erwärmt, die mit Wasser verdünnte klare Lösung mit Salzsäure vermischt und der Niederschlag nach dem Auswaschen aus kochendem Wasser umkrystallisirt. — Weisse Schuppen, die kaum in kaltem Wasser, mehr in Aether und leicht in Weingeist löslich sind; sie schmelzen über 200° und erstarren beim Erkalten zu einer durchscheinenden krystallinischen Masse; im Rohr erhitzt, liefern sie kein Sublimat, auf dem Platinblech erhitzt, verflüchtigen sie sich in weissen, nicht zum Husten reizenden Dämpfen. — Erhält man die Sulfobenzaminsäure einige Zeit geschmolzen, so ist sie dann leicht löslich in Wasser und liefert nach der Neutralisation mit

Basen sulfobenzoesaure Salze; wahrscheinlich geht die Zersetzung nach der Gleichung:

$$C_7H_7NSO_4 = C_7H_4SO_4 + NH_3$$

Sulfobenzoesäureanhydrid

vor sich und das Anhydrid verwandelt sich mit Wasser in Sulfobenzoesäure. Mit Schwefelsäureanhydrid bildet sie langsam eine braune, zähe Masse, die sich in Wasser unter Bildung von Sulfobenzoesäure löst.

Das Bariumsalz, $C_7H_6BaNSO_4 + 2H_2O$, bildet leicht lösliche concentrisch gruppirte Nadeln. — Das Silbersalz, $C_7H_6AgNSO_4 + H_2O$, ist ein weisser krystallinischer Niederschlag, der aus heissem Wasser in langen, concentrisch gruppirten Nadeln anschiesst.

Sulfobenzaminsäure-Aethyläther, $C_7H_6(C_2H_5)NSO_4$. — Durch die weingeistige Lösung der Sulfobenzaminsäure wird Salzsäuregas geleitet, dann abgedampft und der mit Sodalösung gewaschene Rückstand aus heissem Weingeist umkrystallisirt. — Ziemlich grosse durchsichtige Krystalle, die leicht in Weingeist, Aether und heissem Wasser löslich sind und sich aus letzterem beim Erkalten in glasglänzenden Nadeln abscheiden; sie schmelzen bei vorsichtigem Erhitzen und erstarren beim Erkalten krystallinisch.

Sulfobenzaminsäurechlorür, $\left.\begin{matrix}H\\H\\C_7H_4SO_3\\Cl\end{matrix}\right\}N$. — In einer Retorte wird 1 Th. Sulfobenzaminsäure mit $1\frac{1}{2}$ Th. Phosphorchlorid auf 200° erhitzt; es bleibt als Rückstand das Chlorür als bernsteingelbes, öliges Liquidum, das mit Wasser in Salzsäure und Sulfobenzaminsäure, mit Ammoniak in Salmiak und Sulfobenzamid zerfällt; bei der Destillation geht in vorherrschender Menge gechlortes Benzonitril über.

Werden gleiche Gewichtstheile Sulfobenzaminsäure und Phosphorchlorid in einer Retorte erhitzt und behandelt man die zurückbleibende gelbe blasige Masse mit Aether, so bleibt eine weisse pulverige Masse, amorphe Sulfobenzaminsäure, ungelöst. Diese amorphe Sulfobenzaminsäure erscheint unter dem Mikroskop in kleinen Kügelchen, bleibt bei anhaltendem Kochen mit Wasser, Weingeist und Aether ungelöst und unverändert, verwandelt sich aber in gewöhnliche krystallisirte Säure, wenn sie mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr auf 180° erhitzt wird. Die amorphe Säure löst sich in kohlensauren Alkalien unter Brausen, wird durch Säuren aus dieser Lösung wieder amorph gefällt und bildet Salze, die zu einer glasglänzenden, nicht krystallinischen Masse eintrocknen.

Engelhard (Ann. 108, 343) hat aus Benzonitril und Schwefelsäureanhydrid eine Sulfobenzaminsäure dargestellt, die in einigen Eigenschaften von der vorhin beschriebenen abzuweichen scheint. — Stark abgekühltes Benzonitril lässt man langsam die Dämpfe von Schwefelsäureanhydrid absorbiren, lässt einige Zeit an der Luft stehen, entfernt die überschüssige Schwefelsäure mit Wasser, löst den Rückstand in heissem Weingeist, aus welcher Lösung nach Zusatz von etwas Aether die Sulfobenzaminsäure krystallisirt.

Rhomboedrische Krystalle, wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich, und daraus wieder in durchsichtigen, rhomboedrischen oder nadelförmigen Krystallen anschiessend; in heissem Weingeist ist sie leicht, schwieriger in kaltem löslich. — Das Bariumsalz ist $C_7H_6BaNSO_4 + 2H_2O$ zusammengesetzt, das Wasser entweicht bei 80°.

αToluylamid, $\left.\begin{matrix} C_8H_7O \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$ (Müller und Strecker, Ann. 113, 68). — Es bildet kleine weisse Krystallschuppen.

Das Nitrotoluylamid, $\left.\begin{matrix} C_8H_6(NO_2)O \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$, und daraus mit Schwefelammonium das Tolalaninamid, $C_8H_{10}N_2O$, welches mit siedender Kalilauge Tollactinsäure, $C_8H_9NO_2$, liefert, hat Noad (Jahresber. 1854, 418) dargestellt.

Cuminamid, $\left.\begin{matrix} C_{10}H_{11}O \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$. — Es wurde 1847 von Field (Ann. 65, 45) durch Erhitzen des cuminsauren Ammoniums und durch Behandlung des Cumonitrils mit weingeistigem Kali gewonnen, später von anderen Chemikern nach den gebräuchlicheren Methoden zur Darstellung der Amide erhalten (Gerhardt und Chiozza, Ann. 87, 79 und 299). — Cuminsaures Ammonium wird in einer Retorte längere Zeit bis zum beginnenden Schmelzen erhitzt. — Aus concentrirter wässriger Lösung krystallisirt es in Tafeln, aus verdünnter in langen Nadeln.

Phenylbenzamid, Benzanilid, $\left.\begin{matrix} C_7H_5O \\ C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N$ (Gerhardt, Journ. f. prakt. Chem. 38, 304. Ann. 87, 164). — Das aus Anilin und Benzoylchlorür gewonnene Product wird mit kochendem Wasser und sehr verdünnter Kalilauge gewaschen, aus Weingeist umkrystallisirt und — um die braune Färbung zu entfernen — destillirt. — Benzoesäureanhydrid wird in der Wärme in Anilin gelöst.

Perlmutterglänzende in Wasser unlösliche Schuppen. — Sie entwickeln bei gelindem Erwärmen mit Phosphorchlorid Salzsäure und Phosphoroxychlorid und es entsteht eine zähe Masse, Benzanilidchlorür, $\left.\begin{matrix} \left.\begin{matrix} Cl \\ C_7H_4 \end{matrix}\right\} \\ C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N$, die sich mit Wasser sogleich zersetzt unter Bildung einer in Wasser unlöslichen, aus Weingeist in schönen Blättern anschiessenden Substanz, welche mit Benzanilid gleichen Schmelzpunkt besitzt, mit Weingeist sich ebenfalls sogleich zersetzt (unter Bildung von Benzanilid), in Aether sich unverändert löst und bei der Destillation Benzonitril und wahrscheinlich Phenylchlorür liefert. — Das Benzanilidchlorür giebt mit kohlensaurem Ammonium eine Masse, die nach dem Waschen mit Wasser aus heissem Alkohol in bräunlich gelben, strahligen Warzen auskrystallisirt, wahrscheinlich $\left.\begin{matrix} C_7''H_4 \\ (C_6H_5)H \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$; mit überschüssigem Anilin giebt das Chlorür ein krystallinisches Product: $\left.\begin{matrix} C_7''H_4 \\ (C_6H_5)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$, das mit kochender Kalilauge Salicylsäure bildet (Gerhardt, Ann. 108, 217).

Auf das Benzanilid wirkt Chlorbenzoyl erst bei 160° bis 180° ein; es entwickelt sich Salzsäure und es entsteht ein zähes, allmälig krystallinisch werden-

des Product, das mit Sodalösung gewaschen und aus siedendem Alkohol umkrystallisirt wird. Dasselbe ist **Dibenzoylphenylamid**, $\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\ C_7H_5O\\ C_6H_5\end{matrix}\right\}N$, und besteht aus weissen, glänzenden Nadeln, welche ziemlich leicht in absolutem Alkohol und Aether, wenig in siedendem Wasser, etwas mehr in wässrigem Ammoniak löslich sind, bei 137° schmelzen und in höherer Temperatur strahlenförmig sublimiren (Gerhard und Chiozza, Ann. 87, 302).

Durch Einwirkung von Benzoylchlorür auf Chloranilin und Nitranilin entstehen $\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\ C_6H_4Cl\\ H\end{matrix}\right\}N$, aus heissem Weingeist in durchsichtigen, sechsseitigen Tafeln krystallisirend, und $\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\ C_6H_4(NO_2)\\ H\end{matrix}\right\}N$, aus heissem Weingeist in perlmutterglänzenden Blättchen anschiessend (Engelhardt, Jahresber. 1855, 541).

Sulfobenzanilid, $\left.\begin{matrix}C_7H_4SO_3\\ (C_6H_5)_2\\ H_2\end{matrix}\right\}N_2$ (Limpricht und Uslar, Ann. 102, 258). — Sulfobenzoylchlorür wird mit Anilin vermischt, das feste Product mit kaltem Wasser gewaschen und mit Weingeist unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. — Kleine weisse Krystalle, die sich beim Trocknen bräunen, schwer in heissem Wasser, leicht in heissem Alkohol und Aether löslich sind, von Kalilauge in der Kälte nicht verändert, in der Hitze unter Abscheidung von Anilin zersetzt werden.

Cumanilid, Phenylcuminamid, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\ C_{10}H_{11}O\\ H\end{matrix}\right\}N$ (Cahours, Ann. 70, 46). — Es wird aus Cumylchlorür und Anilin dargestellt und krystallisirt in seideglänzenden Nadeln.

Aldehyde, $\left.\begin{matrix}C_nH_{2n-9}O\\ H\end{matrix}\right\}$.

§. 440.

	Formel und Gewicht eines Molecüls.	Siedepunkt.	Spec. Gew.	Spec. Gew. d. Dampfes (berechnet).	Spec. Vol. (berechnet).
Benzaldehyd (Bittermandelöl)	$\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\ H\end{matrix}\right\}$ 106	179°,5	1,0636 bei 0°	3,67	122,2
Cuminaldehyd (Cuminol)	$\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}O\\ H\end{matrix}\right\}$ 148	236°,6	0,9832 bei 0°	5,12	188,2

Diese Aldehyde sind aromatisch riechende Oele, über deren Vorkommen und Darstellung die §§. 441 und 454 zu vergleichen sind und welche sehr viele Eigenschaften mit den Aldehyden der fetten Säuren (§. 136) gemein haben: Uebergang in eine Säure durch Sauerstoffaufnahme, Verbindbarkeit mit sauren schwefligsauren Alkalien u. s. w. — Mehrere Metamorphosen bedürfen hier jedoch einer weiteren Besprechung.

Die Aldehyde zerlegen sich mit weingeistigem Kali in den zugehörigen Alkohol und die zugehörige Säure:

$$2\,C_7H_6O + H_2O = C_7H_8O + C_7H_6O_2.$$

Benzaldehyd. Benzylalkohol. Benzoesäure.

Für die Aldehyde der fetten Säuren ist das Eintreten derselben Reaction erst in neuerer Zeit von Fittig (Ann. 117, 68) nachgewiesen, auch bilden sich bei diesen viele secundäre Producte.

Phosphorsuperchlorid erzeugt Producte, die identisch mit den zweifach gechlorten Kohlenwasserstoffen, C_nH_{2n-6}, sind:

$$C_7H_6O + PCl_5 = C_7H_6Cl_2 + POCl_3.$$

Chlorbenzol.

Das Chlorbenzol ist identisch mit dem zweifach gechlorten Chlortoluol. Die Eigenschaften dieser Verbindungen erklären sich am leichtesten, wenn für die Aldehyde die Formel: $C_7\overset{''}{H_6},O$ gewählt wird, wie es schon früher bei den Aldehyden der fetten Säuren geschehen; $C_7''H_6$ verhält sich dann wie das Radical eines zweisäurigen Alkohols, und die davon sich ableitenden Verbindungen sind: $\left.\begin{matrix}C_7''H_6\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}O_2$, Aethylbenzoläther (entsprechend dem Acetal); $\left.\begin{matrix}C_7''H_6\\(C_2H_3O)_2\end{matrix}\right\}O_2$, Essigsäurebenzoläther; $\left.\begin{matrix}C_7''H_6\\C_7''H_6\\C_7''H_6\end{matrix}\right\}N_2$, Tribenzolamin oder Hydrobenzamid. — Letztere Verbindung bildet sich auch aus Ammoniak und den aromatischen Aldehyden:

$$3\,C_7\overset{''}{H_6},O + 2\,NH_3 = C_{21}H_{18}N_2 + 3\,H_2O,$$

Hydrobenzamid.

welche also gegen Ammoniak sich wesentlich verschieden von den fetten Aldehyden verhalten.

Die Hydramide, wie man diese Verbindungen genannt hat, erleiden sehr merkwürdige Metamorphosen: Beim Erhitzen oder Kochen mit Alkalien verwandeln sie sich in isomere, stark basische Verbindungen, das Hydrobenzamid z. B. in Amarin. Ob sie mit Blausäure und Salzsäure den Alaninen entsprechende Verbindungen liefern, ist noch nicht untersucht.

Es ist endlich noch auf das ganz abweichende Verhalten (wenigstens des Bittermandelöls) gegen die meisten Reagentien bei Gegenwart von Blausäure aufmerksam zu machen: Ammoniak erzeugt dann die verschiedenartigsten Producte und wenig oder kein Hydrobenzamid; mit Kali geht das blausäurehaltige Bittermandelöl in das polymere Benzoin über u. s. w.

§. 441. Bittermandelöl, Benzaldehyd, C_7H_6O. — Es wurde 1803 von Martrès entdeckt und 1832 von Liebig und

Wöhler (Ann. 22, 1) die Zusammensetzung und wichtigsten Eigenschaften desselben festgestellt.

Das Amygdalin zerlegt sich in Berührung mit Emulsin und Wasser in Bittermandelöl, Blausäure und Zucker (§. 314); werden bittere Mandeln, Pfirsichkerne, Kirschlorbeerblätter, die Rinde von Prunus padus, Blätter, Blüthen und Rinde vieler Pomaceen und Amygdaleen mit Wasser übergossen und nach einiger Zeit destillirt, so gehen mit den Wasserdämpfen Bittermandelöl und Blausäure über (oft hat man sich mit der Nachweisung der letzteren begnügt, in der Voraussetzung, dass nur das Amygdalin unter diesen Verhältnissen Blausäure liefert). — Das Bittermandelöl entsteht ferner: Bei Behandlung des Benzylalkohols mit gewöhnlicher Salpetersäure (Cannizzaro, Ann. 88, 129); des Benzoylchlorürs mit Wasserstoffkupfer (Chiozza, Ann. 85, 232); des Benzoylcyanürs mit Zink und Salzsäure (Kolbe, Ann. 98, 344); bei Destillation eines Gemenges von benzoesaurem und ameisensaurem Calcium (Piria, Ann. 100, 104); bei Behandlung der Glieder der Cinnamylreihe — Zimmtaldehyd, Zimmtsäure, Styracin, — mit oxydirenden Substanzen; bei Oxydation der Proteinstoffe mit Chromsäure oder Braunstein und Schwefelsäure (Guckelberger, Ann. 64, 39. Keller, Ann. 72, 26); bei trockner Destillation des Zuckers (Völkel, Ann. 85, 68).

Durch kaltes Auspressen von fettem Oel befreite bittere Mandeln lässt man mit Wasser übergossen 24 Stunden stehen und unterwirft dann der Destillation (am besten der Dampfdestillation). Das mit den Wasserdämpfen übergegangene Oel wird vom Wasser getrennt und zur Befreiung von der Blausäure mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium geschüttelt, die ausgeschiedene krystallinische Verbindung nach einigen Stunden abgepresst, mit kaltem Weingeist gewaschen, in wenig heissem Wasser gelöst und mit einer heissen Sodalösung vermischt. Das sich abscheidende Bittermandelöl wird endlich mit Chlorcalcium entwässert und rectificirt. — Das Wasser, welches bei der Destillation der bitteren Mandeln übergeht, enthält noch viel Bittermandelöl gelöst; zur Gewinnung desselben sättigt man mit Kochsalz und destillirt wieder, wobei das Bittermandelöl zu Anfang mit den Wasserdämpfen übergeht.

Das Bittermandelöl ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von angenehmem Geruch und brennend aromatischem Geschmack; es besitzt bei 0^0 das spec. Gew. 1,0636, siedet bei 179^0,5, löst sich in 30 Th. kaltem Wasser, in Weingeist und Aether in jedem Verhältniss.

Bittermandelöl, in Dampfform durch ein rothglühendes mit Bimsteinstücken gefülltes Rohr geleitet, zerfällt in Kohlenoxyd und Benzol. Durch den Sauerstoff der Luft und gleichzeitige Einwirkung des Lichts verwandelt es sich in Benzoesäure; im Dunkeln findet diese Oxydation nicht (oder nur in geringem Grade) Statt, weil der Sauerstoff nur im Lichte vom Bittermandelöl in Ozon übergeführt wird, welches sich zuerst im Bittermandelöl löst und darauf dasselbe oxydirt. Vergl. §. 38 (Schönbein, Ann. 102, 129). Oxydirend wirkende Stoffe erzeugen leicht Benzoesäure. — Trocknes Chlor oder Brom bilden Benzoylchlorür und Salzsäure oder Benzoylbromür und Bromwasserstoffsäure. Beim Einleiten des Chlors bleibt immer ein Theil des Bittermandelöls unzersetzt und nach längerem Stehen scheiden sich schöne Krystallblättchen ab, die eine Verbindung von Chlorbenzoyl und Bit-

termandelöl sind: $\text{Є}_{14}H_{11}Cl\Theta_2 \left(\begin{matrix}\text{Є}_7H_5\Theta \\ \text{Є}_7''H_6 \\ Cl\end{matrix}\right\}\Theta\right)$; beim Kochen mit Wasser zerlegen sie sich in Salzsäure, Benzoesäure und Bittermandelöl (Laurent und Gerhardt, Ann. 76, 306). — Rauchende Schwefelsäure und Schwefelsäureanhydrid erzeugen eine Sulfosäure, deren Bariumsalz löslich ist. Rauchende Salpetersäure oder ein Gemisch derselben mit concentrirter Schwefelsäure verwandeln das Bittermandelöl in der Kälte in Nitrobittermandelöl. Phosphorchlorid zerlegt sich mit dem Bittermandelöl in Chlorbenzol und Phosphoroxychlorid. — Kalium soll sich ohne Wasserstoffentwickelung (?) in Bittermandelöl auflösen. Schmelzendes Kalihydrat bildet unter Wasserstoffentwickelung benzoesaures Kalium; weingeistiges Kali zerlegt es in Benzylalkohol und benzoesaures Kalium. — Beim Auflösen des Bittermandelöls in mit Salzsäure gesättigtem Alkohol, Hinzufügen von Zink und Kochen nach dem Aufhören der stürmischen Reaction scheidet sich ein schweres, beim Erkalten fest werdendes Oel ab, das beim freiwilligen Verdunsten seiner ätherischen Lösung farblose Krystallgruppen liefert (Zinin, Centralbl. 1861, 555).

Wässriges Ammoniak verwandelt das Bittermandelöl nach einiger Zeit in Hydrobenzamid, mit Anilin entsteht Benzanilid und mit Harnstoff Benzoylureid. — Ein Gemisch von Ammoniak und Schwefelkohlenstoff bildet ausser anderen Verbindungen auch Sulfocyanbenzoyl. Schwefelammonium bringt verschiedenartige Producte hervor, unter welchen besonders Schwefelbenzen enthalten ist.

Das Bittermandelöl bildet mit Zinnchlorid und Chlorcalcium leicht zersetzbare, krystallisirende Verbindungen.

Das mit Blausäure gemischte Bittermandelöl verhält sich gegen die meisten Reagentien verschieden vom reinen Bittermandelöl: Von feuchtem Chlor, von Chlorschwefel und von rauchender Schwefelsäure wird es in stilbinige Säure verwandelt. In Wasser gelöst und mit Salzsäure unter 100° verdunstet, bildet sich blausaures Bittermandelöl, beim Sieden Mandelsäure. Mit wässrigem Kali in Berührung bildet sich das mit dem Bittermandelöl polymere Benzoin; dieselbe Verbindung entsteht auch beim Vermischen des reinen Bittermandelöls mit Cyankalium. Ammoniak verwandelt es in ein gelbes Harz, das ein in der Zusammensetzung wechselndes Gemenge verschiedener Verbindungen ist.

§. 442. **Chlorbenzol**, $\left.\begin{matrix}\text{Є}_7''H_6 \\ Cl_2\end{matrix}\right\}$. — Von Cahours 1848 (Ann. 70, 39) entdeckt und später vorzüglich von C. Wicke (Ann. 102, 358) und Engelhardt (Centralbl. 1857, 657) untersucht. — Man unterwirft ein Gemenge von 1 Mol. gereinigtem Bittermandelöl mit etwas mehr als 1 Mol. Phosphorchlorid der Destillation und scheidet aus dem Uebergehenden durch fractionirte Destillation das bei 206° siedende Chlorbenzol. — Ebenso wie nach Beilstein (S. 163) das aus Aethylchlorür und Chlor erhaltene Product $\text{Є}_2H_4Cl_2$ identisch mit der aus Acetaldehyd und Posphorchlorid gewonnenen Verbindung ist, ist auch dieses Chlorbenzol identisch mit der Verbindung, welche aus Toluol und Chlor erhalten wird (Beilstein, Ann. 116, 336). Toluol wird bei gewöhn-

licher Temperatur im zerstreuten Licht der Einwirkung des Chlors ausgesetzt und durch fractionirte Destillation das zwischen 200° und 210° Siedende abgeschieden. — Farbloses stark lichtbrechendes Liquidum, das in der Kälte wenig, in der Wärme stark reizend riecht, bei 16° das spec. Gew. 1,245 besitzt und bei 206° siedet (Cahours. An dem aus Toluol dargestellten Chlorbenzol konnte Beilstein selten einen constanten Siedepunkt beobachten; einmal destillirte eine grössere Menge zwischen 200,5° und 201,5°). Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Von Sauerstoff wird es nicht verändert; mit sauren schwefligsauren Alkalien geht es keine Verbindung ein; salpetersaures Silber fällt aus der alkoholischen Lösung alles Chlor als Chlorsilber und verwandelt das Chlorbenzol wieder in Bittermandelöl. Wasser zerlegt das Chlorbenzol langsam in Bittermandelöl und Salzsäure; Silberoxyd, Quecksilberoxyd und Bleioxyd bewirken Zersetzung in Chlormetall und Bittermandelöl. Natrium wirkt selbst bei 206° nicht auf Chlorbenzol ein (nach Beilstein bildet sich ein braunes Harz). Beim Erwärmen mit wässrigem oder weingeistigem Kali auf 100° bilden sich Chlorkalium und Bittermandelöl; die Natriumalkoholate bilden Chlorkalium und Doppeläther. Mit weingeistigem Kaliumsulfhydrat entsteht Sulfobenzol, mit weingeistigem Sulfocyankalium ein nach Senföl riechendes Oel. In trocknem Ammoniakgas lässt sich das Chlorbenzol unverändert destilliren; mit wässrigem Ammoniak mehrere Monate bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung, entsteht Hydrobenzamid, mit wässrigem oder weingeistigem Ammoniak bei 100° Salmiak und Bittermandelöl. — Concentrirte Schwefelsäure zerlegt das Chlorbenzol schon in der Kälte; beim Erwärmen entwickelt sich Salzsäure und der Rückstand riecht nach dem Verdünnen mit Wasser nach Bittermandelöl.

Methylbenzoläther, $\left.\begin{matrix}C_7H_6\\(CH_3)_2\end{matrix}\right\}O_2$. — Zu einer Lösung von Natrium (1 Mol.) in reinem Holzgeist fügt man Chlorbenzol (1 Mol.) und kocht einige Stunden, entfernt den überschüssigen Holzgeist durch Destillation, vermischt den Rückstand mit Wasser und destillirt den sich abscheidenden Methylbenzoläther nach dem Entwässern mit eingesenktem Thermometer. — Wasserhelle, angenehm aromatisch riechende Flüssigkeit, die schwerer als Wasser ist, sich nicht in demselben, aber leicht in Weingeist und Aether löst und bei 208° (unter geringer Zersetzung) siedet (Wicke).

Aethylbenzoläther, $\left.\begin{matrix}C_7H_6''\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}O_2$. — Darstellung wie die vorige Verbindung. Er entsteht auch, wenn salzsaures Hydrobenzamid mit absolutem Weingeist zersetzt (Liecke, Ann. 112, 303) oder die Lösung des Hydrobenzamids in absolutem Weingeist mit einer gleichen Lösung der schwefligen Säure vermischt wird (Otto, Ann. 112, 305). — Wasserhelle, angenehm nach Geranium riechende Flüssigkeit, die schwerer als Wasser ist und bei 222° siedet (Wicke).

Amylbenzoläther, $\left.\begin{matrix}C_7H_6''\\(C_5H_{11})_2\end{matrix}\right\}O_2$. — Schwach gelbliches Oel, entfernt nach Fuselöl riechend, leichter als Wasser und bei 292° unter ziemlich bedeutender Zersetzung siedend (Wicke).

Essigsäure-Benzoläther, $\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{C_7H_5}\\ (C_2H_3\Theta)_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$. — Trocknes essigsaures Silber wird mit Chlorbenzol zusammengerieben und das Gemenge in einem Kölbchen gelinde erwärmt; es tritt heftige Reaction ein, der Rückstand giebt an Aether Essigsäure-Benzoläther ab, welcher durch Verdunsten der ätherischen Lösung gewonnen, mit verdünnter Sodalösung gewaschen, wieder in Aether gelöst und durch freiwillige Verdunstung daraus abgeschieden wird. Er bleibt als dickes, bald krystallinisch erstarrendes Oel. — Weisse, glänzende, kleine Zwillingskrystalle, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, bei 36° schmelzend, bei 190° anfangend zu sieden und bei allmäligem Steigen des Thermometers auf 240° sich in Bittermandelöl und Essigsäureanhydrid zerlegend. Der Essigsäure-Benzoläther wird von verdünnter Schwefelsäure und wässrigem Kali bei 100° in Bittermandelöl und Essigsäure, von wässrigem Ammoniak bei derselben Temperatur in Acetamid und Hydrobenzamid zerlegt (Wicke).

Benzoesäure-Benzoläther, $\left.\begin{matrix}C_7H_5\\ (C_7H_5\Theta)_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$. — Aus ätherischer Lösung setzt er sich als Oel ab, das nach einiger Zeit zu einer weissen festen Masse erstarrt; aus weingeistiger Lösung krystallisirt er bei allmäliger Verdunstung in durchsichtigen Krystallen, die bei 50° schmelzen und sich in höherer Temperatur zersetzen (Engelhardt).

Valeriansäure-, Schwefelsäure- und Bernsteinsäure-Benzoläther sind ölförmig. — Chlorbenzol wirkt auf oxalsaures Silber — auch bei künstlicher Abkühlung — mit solcher Heftigkeit ein, dass die organische Substanz fast vollständig verflüchtigt und zersetzt wird (Wicke). Bedeckt man aber das Gemenge mit Steinöl, so tritt beim Erwärmen eine nicht stürmische Entwickelung von Kohlensäure und Kohlenoxyd ein, und im Rückstand ist Bittermandelöl (Galowkinsky und Beilstein).

Sulfobenzol, C_7H_6S. — Weingeistiges Kaliumsulfhydrat wird mit Chlorbenzol vermischt, nach beendigter Reaction Wasser zugemischt und das ungelöst bleibende ölförmige Sulfobenzol in heissem Weingeist gelöst, woraus es beim Erkalten krystallisirt. — Weisse, krystallinische Schüppchen, bei 64° schmelzend, in höherer Temperatur unter theilweiser Zersetzung siedend und bei Behandlung mit Salpetersäure eine in gelben, glänzenden Blättchen krystallisirende Verbindung liefernd, die in Alkalien löslich ist (Cahours. Engelhardt). Nach Beilstein liefert Chlorbenzol (aus Toluol) mit Kaliumsulfhydrat ein unangenehm riechendes Oel, aus welchem sich nach einiger Zeit geringe Mengen Krystalle absetzen, die bei 77° bis 78° schmelzen und wahrscheinlich C_7H_7ClS sind. Chlorbenzol aus Bittermandelöl lieferte diese Krystalle nicht.

Schwefelbenzen, C_7H_6S oder $C_{14}H_{12}S_2$ (Laurent, Ann. 38, 320. Rochleder, Ann. 37, 346). — Durch die weingeistige Lösung des Hydrobenzamids wird Schwefelwasserstoff geleitet, worauf sich Schwefelbenzen abscheidet. — Bittermandelöl wird in dem acht- bis zehnfachen Volumen Weingeist gelöst und zur kalten oder zum Kochen erhitzten Lösung 1 Vol. Schwefelammonium gefügt. — Weisses, aus mikroskopischen Körnern bestehendes Pulver, das geruchlos ist, aber den Fingern einen lange haftenden Zwiebel-

geruch ertheilt, sich nicht in Weingeist und Wasser löst, mit Aether eine durchsichtige Flüssigkeit liefert, die sich wenig in überschüssigem Aether löst und durch Weingeist wieder in ein mehlartiges Pulver verwandelt wird. Das Schwefelbenzen erweicht zwischen 90° bis 95°, erstarrt nach dem vorsichtigen Erhitzen bis zum Schmelzen wieder zu einer durchsichtigen, nicht krystallinischen Masse, entwickelt bei anhaltendem Schmelzen Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff und in höherer Temperatur Stilben und Thionessal:

$$6\,C_7H_6S = \underset{\text{Stilben.}}{C_{14}H_{12}} + \underset{\text{Thionessal.}}{C_{27}H_{18}S} + 3\,H_2S + CS_2.$$

Beim Erwärmen mit Salpetersäure wird es mit Heftigkeit in Schwefelsäure, Bittermandelöl und Benzoesäure verwandelt, löst sich in erwärmter concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe, liefert mit Brom Bromwasserstoff und eine ölige Masse, schmilzt mit Jod zu einer braunen in Weingeist löslichen Masse zusammen und wird durch weingeistiges Kali langsam zersetzt, so dass Wasser ein Oel aus der Lösung fällt und Säuren Schwefelwasserstoff entwickeln.

Benzoloxyjodür, $\left.\begin{matrix} C_7\overset{''}{H_6} \\ C_7\overset{''}{H_6} \\ C_7\overset{''}{H_6} \end{matrix}\right\}\begin{matrix} J_2 \\ J_2 \\ O \end{matrix}$ (Geuther und Cartmell, Ann. 112, 20). — Jodwasserstoffgas wird von reinem Bittermandelöl unter Wärmeentwickelung absorbirt und obige Verbindung und wässrige Jodwasserstoffsäure gebildet. Man wäscht mit Wasser, schüttelt mit saurem schwefligsaurem Natrium und wäscht wieder mit kaltem Wasser, worauf das Oel zu einer Krystallmasse erstarrt, die man über Schwefelsäure unter 20° trocknet.

Rhombische Tafeln oder lange Nadeln, die bei 28° schmelzen, bei 25° (häufig erst in noch niedrigerer Temperatur) wieder erstarren, täuschend nach Käse riechen, bei gewöhnlicher Temperatur schwach, in erhöhter in hohem Grade Auge und Nase reizen und etwas über 100° sich zersetzen.

Das Benzoloxyjodür ist schwerer als Wasser, unlöslich darin und lässt sich mit Wasserdämpfen unverändert destilliren; in Weingeist und Aether ist es leicht löslich, wässrige Alkalien sind ohne Einwirkung, weingeistiges Kali zerlegt es in Jodkalium und ein Oel, das kein Bittermandelöl ist; eine Lösung von salpetersaurem Silber giebt beim Kochen Jodsilber und den Geruch nach Bittermandelöl; concentrirte Salzsäure färbt es allmälig braun, concentrirte Schwefelsäure löst es unter Jodabscheidung, und mit Kalihydrat erhitzt wird es schwierig zersetzt.

Salzsäuregas wird nicht sehr bedeutend von Bittermandelöl absorbirt und bildet damit keine Verbindung.

§. 443. Benzolschweflige Säure, $\left.\begin{matrix} \overset{''}{SO} \\ (C_7H_5)'H \end{matrix}\right\}O_2$. — Bittermandelöl (4 Th.) absorbirt reichlich trockne schweflige Säure (3 Th.),

geht damit aber keine Verbindung ein, auch nicht beim Erhitzen auf 200° im zugeschmolzenen Rohr (Geuther und Cartmell, Ann. 112, 24). Die Salze der benzolschwefligen Säuren bilden sich beim Vermischen des Bittermandelöls mit sauren schwefligsauren Alkalien (Bertagnini, Ann. 85, 183).

Benzolschwefligsaures Ammonium, $\left.\begin{matrix} S''O \\ (C_7H_5)(NH_4) \end{matrix}\right\} O_2$. — In einer Lösung des sauren schwefligsauren Ammoniums löst sich das Bittermandelöl unter Wärmeentwickelung, ohne dass sich etwas Festes abscheidet; diese Lösung besitzt die Eigenschaft, bei einer gewissen Concentration noch Bittermandelöl in grosser Menge lösen zu können (Bertagnini). Eine weingeistige Lösung des sauren schwefligsauren Ammoniums giebt mit Bittermandelöl die Verbindung in Krystallen (Gössmann, Ann. 93, 329). — Aus der Lösung des Hydrobenzamids in absolutem Weingeist scheidet eine Lösung der schwefligen Säure in demselben Lösungsmittel das Salz in mikroskopischen Nadeln ab. Sie lösen sich nicht in Aether, schwierig in Alkohol, leicht in Wasser und scheiden sich beim Verdunsten der wässrigen Lösung in durchsichtigen Krystallen — $[C_7H_5(NH_4)SO_3] + 3H_2O$ — aus; beim Erhitzen in der Retorte sublimiren sie zwischen 110° und 120° und bei 200° bleibt ein Rückstand, der grösstentheils aus Lophin besteht (Otto, Ann. 112, 305). Bei der Destillation mit Kalkhydrat treten Amarin und Lophin auf (Gössmann).

Benzolschwefligsaures Kalium krystallisirt aus heissem verdünntem Weingeist in Blättchen, die leicht in Wasser, wenig in einer Lösung von saurem schwefligsaurem Kalium löslich sind (Bertagnini).

Benzolschwefligsaures Natrium, $2[C_7H_5NaSO_3] + 3H_2O$. — Weisse glänzende Prismen, in kaltem Weingeist nicht, in warmem Wasser leicht löslich und daraus nach einigen Tagen in grossen Krystallen — $C_7H_5NaSO_3 + 2H_2O$ — herauskrystallisirend (Bertagnini).

Benzolschwefligsaures Barium, $C_7H_5BaSO_3 + 2H_2O$. — Aus einer Mischung der Lösungen des Natrium- oder Ammoniumsalzes und Chlorbariums setzt sich diese Verbindung beim Verdunsten über Schwefelsäure in durchsichtigen Tafeln oder Nadeln ab (Otto).

§. 444. Nitrobittermandelöl, $C_7H_5(NO_2)O$ (Bertagnini, Ann. 79, 259). — In kalt gehaltene rauchende Salpetersäure tropft man Bittermandelöl in kleinen Portionen, oder wendet besser auf 1 Vol. Bittermandelöl 15 bis 20 Vol. einer Mischung von 2 Th. concentrirter Schwefelsäure und 1 Th. Salpetersäure (von 1,32 spec. Gew.) an. Nach etwa einer Stunde vermischt man mit dem drei- bis vierfachen Volumen Wasser, wäscht das sich ölig abscheidende Substitutionsproduct nach dem Erstarren (welches in der Regel nach zwei bis drei Tagen eintritt) mit kaltem Wasser, presst es zwischen Ziegelsteinen, um eine ölige, nach Knoblauch riechende Substanz zu entfernen, und krystallisirt aus wenig siedendem Alkohol, oder aus einer grossen Menge siedendem Wasser um. — Weisse glänzende Krystallnadeln, die sich ziemlich leicht in siedendem, wenig in kaltem Wasser, reichlich in Alkohol und ziemlich in Aether lösen, bei gewöhnlicher Temperatur nicht riechen, beim Erwärmen Dämpfe ausstossen, die erst angenehm riechen, in grösserer Menge eingeathmet stechend und reizend wirken. Wird in das geschmolzene Nitrobittermandelöl ein Thermometer getaucht, so bleibt es bei 46°, bei welcher Temperatur es krystallinisch erstarrt, stationär, steigt aber auf 49°, wenn man durch Bewegung das Erstarren beschleunigt; beim Erwärmen in einem Gasstrome kann das Nitrobittermandelöl unzersetzt verflüchtigt werden.

Gegen die meisten Reagentien verhält sich das Nitrobittermandelöl wie das Bittermandelöl: Oxydirende Substanzen — erwärmte Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure, Chromsäure — verwandeln es in Nitrobenzoesäure; an der Luft oxydirt es sich nicht, auch nicht beim Erwärmen; Chlor bildet im Sonnenlicht Nitrobenzoylchlorür; Brom wirkt erst in erhöhter Temperatur und wie es scheint dem Chlor ähnlich; wässrige Kalilauge scheidet in der Wärme, weingeistige schon in der Kälte nitrobenzoesaures Kalium ab, während gleichzeitig ein braunes Harz (Nitrobenzylalkohol?) entsteht; wässriges und weingeistiges Ammoniak erzeugen Trinitrohydrobenzamid, ebenso Ammoniakgas beim Erwärmen; mit Harnstoff erwärmt, entsteht unter Wasserbildung eine undurchsichtige Masse, die sich wenig in Weingeist löst und von salzsäurehaltigem Weingeist beim Erwärmen wieder in Harnstoff und Nitrobittermandelöl zersetzt wird; concentrirte Blausäure löst das Nitrobittermandelöl augenblicklich, bei sofortigem Abdampfen beibt es mit seinen früheren Eigenschaften zurück, nach mehrstündigem Stehen bleibt aber beim Verdunsten eine zähe, in heissem Wasser lösliche Flüssigkeit; Cyankalium verwandelt das Nitrobittermandelöl augenblicklich; Schwefelwasserstoff fällt aus der alkoholischen Lösung Schwefelnitrobenzen, aus der erwärmten und mit Ammoniak versetzten alkoholischen Lösung eine gelbliche, halbflüssige Masse, die viel Schwefel einschliesst.

Nitrobenzolschwefligsaures Ammonium, $2\left(\left.\begin{matrix} SO'' \\ [C_7H_4(NO_2)]NH_4 \end{matrix}\right\} O_2\right)$ $+ 3H_2O$. — Es entsteht beim Auflösen des Nitrobittermandelöls in saurem schwefligsaurem Ammonium und bildet kleine durchsichtige Prismen, die sich leicht in Wasser und siedendem Weingeist lösen. — Das Nitrobittermandelöl wird beim Erwärmen mit dem sauren schwefligsauren Ammonium zersetzt (Bertagnini, Ann. 85, 189).

Nitrobenzolschwefligsaures Natrium,

$$2\left(\left.\begin{matrix} SO'' \\ [C_7H_4(NO_2)]Na \end{matrix}\right\} O_2\right) + 11\,H_2O.$$

Kleine farblose Krystalle, die leicht in siedendem, weniger in kaltem Wasser löslich sind; bei 70° bis 75° entweichen $10\,H_2O$, das letzte Atom erst über 90° unter Zersetzung der Verbindung (Bertagnini).

Schwefelnitrobenzen, $C_7H_5(NO_2)S$ oder $C_{14}H_{10}(NO_2)_2S_2$. — Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die weingeistige Lösung des Nitrobittermandelöls scheidet sich diese Verbindung bald als weisses, mehlartiges Pulver ab, welches keinen Geruch besitzt, den Fingern aber einen lange haftenden widrigen Geruch mittheilt, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich ist, in siedendem Wasser schmilzt, in concentrirter Schwefelsäure sich in gelinder Wärme löst, von alkoholischer Kalilauge schon in der Kälte gelöst und von Wasser aus dieser Lösung in braunen Flocken gefällt wird. Gewöhnliche Salpetersäure verwandelt es in der Wärme, rauchende schon in der Kälte mit grosser Heftigkeit in Schwefelsäure und Nitrobittermandelöl. Gasförmiges, wässriges und weingeistiges Ammoniak scheiden den Schwefel als Schwefelwasserstoff aus und wahrscheinlich entsteht Trinitrohydrobenzamid (Bertagnini, Ann. 79, 269).

§. 445. Benzimid, $C_{23}H_{18}N_2\Theta_2$ (vielleicht $C_{21}H_{18}\Theta_2[CN]_2$) (Laurent 1836, Ann. 17, 88. Zinin, Ann. 34, 188. Gregory, Ann. 54, 372). — Es findet sich im rohen Bittermandelöl, das man destillirt und den harzigen Rückstand dann in kochendem Weingeist löst, woraus beim Erkalten das Benzimid krystallisirt. — Oder man vermischt reines Bittermandelöl mit $\frac{1}{4}$ Vol. fast wasserfreier Blausäure und 1 Vol. concentrirter weingeistiger Kalilösung und 6 Vol. Weingeist, schüttelt und erwärmt gelinde, kocht den nach einiger Zeit entstehenden flockigen Niederschlag zur Entfernung des Benzols mit Wasser aus und reinigt das Ungelöste durch Umkrystallisiren aus Weingeist. Die Bildung geschieht nach der Gleichung:

$$3C_7H_6\Theta + 2CNH = C_{23}H_{18}N_2\Theta_2 + H_2\Theta.$$

Das Benzimid besteht aus leichten Flocken, die unter dem Mikroskop Nadeln und Blättchen erkennen lassen, löst sich nicht in Wasser, wenig in kochendem Weingeist und Aether, besser in Holzgeist, schmilzt beim Erhitzen und erstarrt wieder bei 167⁰ zu einer strahligen Masse und zersetzt sich in höherer Temperatur. Von Salpetersäure wird es unter Zersetzung gelöst, mit kochender Salzsäure bilden sich Bittermandelöl, Salmiak und wahrscheinlich Ameisensäure, concentrirte Schwefelsäure löst es mit smaragdgrüner Farbe und beim Erhitzen mit Kalihydrat und etwas Weingeist bilden sich Ammoniak und benzoesaures Kalium.

§. 446. Mandelsäure, Benzolameisensäure, $\left.\begin{array}{r} H \\ C_7\overset{''}{H_6} \\ C\overset{''}{\Theta} \\ H \end{array}\right\} \begin{array}{l} \Theta \\ \\ \Theta \end{array}$

(Winckler, Ann. 18, 310. Liebig, Ann. 18, 319. Wöhler, Ann. 66, 238). — Die Mandelsäure besitzt eine ähnliche Constitution wie die Milchsäure. — Das blausäurehaltige Bittermandelwasser liefert nach Zusatz von Salzsäure beim Verdunsten im Wasserbade, ehe noch alles Wasser verflüchtigt ist, ein gelbliches, fast geruchloses Oel, von 1,124 spec. Gew., das bei 170⁰ siedet und in Blausäure und Bittermandelöl zerfällt und auch von Kali sogleich in Cyankalium und Bittermandelöl zerlegt wird. — Dampft man aber mit Salzsäure ein, so bilden sich Salmiak und Mandelsäure:

$$\underset{\text{Bittermandelöl.}}{C_7H_6\Theta} + CHN + 2H_2\Theta = \underset{\text{Mandelsäure.}}{C_8H_8\Theta_3} + NH_3.$$

Dieselbe Säure entsteht bei Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf rohes Bittermandelöl (Laurent) und beim Erwärmen des Amygdalins mit rauchender Salzsäure. — Das bei Destillation von Mandelkleie (5 Pfund) mit Wasser (90 Pfund) gewonnene Bittermandelwasser (10 Pfund) wird nochmals destillirt und das zuerst Uebergehende (5 Pfund) mit Salzsäure (4 Unzen von 1,12 spec. Gew.) im Wasserbade zur Trockne verdampft, bis alle Salzsäure verflüchtigt ist; der Rückstand tritt an Aether Mandelsäure ab, die beim Verdunsten gelb und krystallinisch zurückbleibt und durch Lösen in Wasser und Verdunsten der Lösung rein erhalten wird. — Schuppig krystallinische Masse oder Nadeln und Tafeln, die schwach nach Mandeln riechen, sich leicht in Wasser, Weingeist und Aether lösen und sehr leicht unter Verlust von Wasser zu einem gelben Oel schmelzen, das beim Erkalten

zum durchscheinenden Gummi erstarrt. Sie verbreitet beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt einen angenehmen Geruch, liefert in einer Retorte erhitzt Bittermandelöl und lässt eine dunkelbraune, harzige, wenig in Wasser, leicht in Alkalien und Weingeist lösliche Masse. Beim Kochen mit Salpetersäure entsteht Benzoesäure, mit Braunstein und Wasser Kohlensäure und Bittermandelöl und beim Einleiten von Chlor in die alkalische Lösung Kohlensäure und Benzoesäure; mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt entwickelt sie Kohlenoxyd. — Mandelsaures Barium krystallisirt leicht in kleinen harten Nadeln. — Mandelsaures Blei ist ein weisser krystallinischer Niederschlag, der beim vorsichtigen Erhitzen ein Oel liefert, das Bittermandelöl zu sein scheint. — Mandelsaures Kupfer, $C_8H_7CuO_3$. Blauer, pulveriger Niederschlag. — Mandelsaures Silber, $C_8H_7AgO_3$. Schwerer krystallinischer Niederschlag, aus heisser wässriger Lösung in gelblichen Krystallen anschiessend.

Stilbinige Säure (benzoesaures Bittermandelöl), $\left.\begin{matrix} C_7\overset{\prime\prime}{H}_6 \\ C\overset{\prime\prime}{O} \\ C_7\overset{\prime\prime}{H}_6 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O \\ \\ O \end{matrix}$ (?). — Sie wurde 1830 von Robiquet und Boutron-Charlard entdeckt, von Liebig und Winckler (Ann. 18, 324), Liebig und Pelouze (Ann. 19, 289) und Laurent (Journ. f. prakt. Chem. 12, 416; 27, 310; 35, 429) näher untersucht. Sie bildet sich aus blausäurehaltigem Bittermandelöl bei Behandlung mit feuchtem Chlor, rauchender Schwefelsäure oder Chlorschwefel:

$$2\,C_7H_6O + CNH + H_2O = C_{15}H_{12}O_3 + NH_3.$$

Das rohe Bittermandelöl verschluckt feuchtes Chlorgas unter starker Wärmeentwickelung und scheidet beim Erkalten kleine Krystalle ab, die mit Aether gewaschen werden. — Blendend weisse Säulen, ohne Geruch, unlöslich in Wasser und kaltem Weingeist, leicht löslich in heissem Weingeist und Aether. Sie schmelzen bei ungefähr 160° ohne zu verdampfen, liefern bei der Destillation ein Oel, das sich in Aether unter Zurücklassung von Blättchen löst; werden von kochender Salpetersäure schwierig zersetzt; entwickeln mit concentrirter Schwefelsäure Kohlenoxyd und Wasser scheidet aus der Lösung ein braunes, nach bitteren Mandeln riechendes Oel; geben mit weingeistigem Kali gekocht benzoesaures Kalium; werden von weingeistigem Ammoniak nicht verändert und von Chlorgas im geschmolzenen Zustande in Salzsäure und ein Oel zersetzt, das sich in kochendem Wasser theilweise löst und daraus beim Erkalten in kleinen chlorfreien Säulen anschiesst. — Mit sehr concentrirter Kalilauge bildet die stilbinige Säure eine ölige, an der Luft zur fasrigen Masse gestehende Verbindung, die nach dem Trocknen bei 100° $C_{15}H_{11}KO_3$ zusammengesetzt zu sein scheint.

Stilbesinsäure, $\left.\begin{matrix} C_7\overset{\prime\prime}{H}_6 \\ C\overset{\prime\prime}{O} \end{matrix}\right\} O$ (?) (Laurent, Journ. f. prakt. Chem. 35, 430). — Sie bildet sich wie die vorige Verbindung bei Einwirkung des feuchten Chlorgases auf blausäurehaltiges Bittermandelöl:

$$C_7H_6O + CNH + H_2O = C_8H_6O_2 + NH_3.$$

Zugleich entstehen Benzoesäure, Benzoylchlorür und eine in feinen Nadeln krystallisirende Verbindung. Man lässt das Benzoylchlorür auf einem mit Glaspulver verstopften Trichter abtropfen, wäscht den Rückstand mit kaltem Aetherweingeist und krystallisirt um aus heissem Aetherweingeist. — Die Stilbesinsäure krystallisirt in Säulen, schmilzt bei 145⁰, liefert bei der Destillation ein Oel, aus dem sich beim Erkalten Krystalle abscheiden, löst sich in Weingeist und Aether sehr wenig in der Kälte, mehr in der Siedhitze, leicht in Kali und Ammoniak, daraus durch Wasser wieder gefällt werdend, entwickelt beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure Kohlenoxyd und die Lösung setzt auf Zusatz von Wasser Benzoesäure ab. Die kochende Lösung der Stilbesinsäure in weingeistigem Ammoniak giebt mit salpetersaurem Silber glänzende Schuppen.

§. 447. Hydrobenzamid, Tribenzolamin, $\left.\begin{matrix} \mathrm{C_7\overset{\prime\prime}{H}_6} \\ \mathrm{C_7\overset{\prime\prime}{H}_6} \\ \mathrm{C_7\overset{\prime\prime}{H}_6} \end{matrix}\right\} N_2$. — Es wurde 1836 von **Laurent** (Journ. f. prakt. Chem. 9, 437) entdeckt. — Gereinigtes (blausäurefreies) Bittermandelöl lässt man mit dem dreifachen Volum wässrigem Ammoniak übergossen und unter häufigem Schütteln so lange stehen, bis es vollständig in eine Krystallmasse verwandelt ist, wäscht diese mit etwas kaltem Wasser, trocknet über Schwefelsäure und reinigt durch Umkrystallisiren aus heissem, vollkommen wasserfreiem Aether. — Lässt man Bittermandelöl in dem gleichen Volum Aether gelöst und mit concentrirtem wässrigem Ammoniak in Berührung ruhig stehen, so bilden sich langsam grosse, gut ausgebildete Krystalle des Hydrobenzamids (Ekman, Ann. 112, 175). — Chlorbenzol bildet bei Monate dauernder Berührung mit Ammoniak (Engelhardt, Ann. 110, 77) und Essigsäure-Benzoläther beim Erhitzen auf 100⁰ mit Ammoniak (Wicke, Ann. 102, 368) Hydrobenzamid.

Farblose Rhombenoktaeder, ohne Geruch und Geschmack, bei 110⁰ schmelzend und erst nach längerer Zeit wieder erstarrend, bei drei- bis vierstündigem Erhitzen auf 120⁰ bis 130⁰ in Amarin übergehend und bei der Destillation Lophin, ein stark riechendes Oel und einen geringen, kohligen Rückstand gebend. Das Hydrobenzamid löst sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist und kochendem Aether; beim Kochen mit Wasser oder Weingeist zerlegt es sich in Ammoniak und Bittermandelöl. Dieselbe Zerlegung bewirken Säuren sogleich, Kalilauge entwickelt dagegen selbst beim Kochen kein Ammoniak, sondern verwandelt es allmälig in das isomerische Amarin. — Beim Schmelzen mit Kalihydrat färbt sich das Hydrobenzamid immer dunkler, entwickelt Ammoniak, Wasserstoff und Kohlenwasserstoff und hinterlässt einen Rückstand, der ausser kohlensaurem Kalium und Cyankalium Benzostilbin, Benzolon und etwas gelbes Oel enthält. — Die weingeistige Lösung des Hydrobenzamids liefert bei Behandlung mit Schwefelwasserstoff Schwefelbenzen. Das Hydrobenzamid ist nicht giftig.

Trocknes Salzsäuregas wird unter Wärmeentwickelung vom Hydrobenzamid absorbirt und verwandelt sich in eine zähe Masse, die mit Wasser sogleich in Salmiak und Bittermandelöl zerfällt. Das Hydrobenzamid scheint 2 Mol. Salzsäure zu binden, die Verbindung $C_{21}H_{18}N_2, 2HCl$, welche sich dann bildet, wird beim Ueberleiten

eines Stroms trockner Luft oder Kohlensäure in der Art zersetzt, dass eine nicht flüchtige Atomgruppe, welche 2 H Cl und beide Atome N enthält, zurückbleibt, während sich eine stickstofffreie Atomgruppe verflüchtigt. — Wasserfreier Aether verändert die zähe Verbindung des Hydrobenzamids mit Salzsäure nicht. — Absoluter Alkohol zerlegt die Verbindung in Salmiak und Aethylbenzoläther:

$$\underset{\text{Salzsaures Tribenzolamin.}}{(C_7H_6)_3N_2, 2HCl} + 6\,C_2H_6\Theta = 2NH_4Cl + \underset{\text{Aethylbenzoläther.}}{\left.\begin{matrix}3\,C_7H_6\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}\Theta_2}$$

(Ekman, Ann. 112, 173. Liecke, Ann. 112, 303).

Wird Hydrobenzamid in einer tubulirten Retorte mit trocknem Salzsäuregas gesättigt und dann während fortdauerndem Einleiten des Gases im Oelbade zuletzt auf 230° erhitzt, so geht ein Oel über, welches ein Gemenge von Benzonitril und Benzylchlorür ist, und in der Retorte bleibt eine harzige Masse, die sich nur zum Theil leicht in heissem absolutem Weingeist löst. — Das darin sehr schwer Lösliche besteht nach dem Umkrystallisiren aus heissem Aether und Weingeist aus dünnen kleinen Blättchen, die bei 205° schmelzen und sich mit einer Mischung von Chloroform und Weingeist in zwei isomere Verbindungen, $C_{21}H_{16}N_2$, zerlegen lassen, von welchen die eine bei 230° schmilzt und sich mit Säuren nicht vereinigt, die andere bei 170° schmilzt und mit Säuren Salze bildet (Ekman, Ann. 112, 159. Kühne, Inauguraldiss. Greifswald 1861). — Das in Weingeist leicht Lösliche besteht aus salzsaurem Amarin, salzsaurem Lophin, der salzsauren Verbindung zweier Basen $C_{21}H_{20}N_2$ und einer Base $C_{14}H_{12}N_2$ und endlich aus geringen Mengen gefärbter harziger Producte (Ekman, Kühne l. c.).

Hydrobenzamid absorbirt unter starker Wärmeentwickelung 2 At. Chlor. Die gelbe, zähflüssige Verbindung, $C_{21}H_{18}N_2Cl_2$, zerlegt sich mit Wasser nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Chlorverbindung des Hydrobenzamids.}}{C_{21}H_{18}N_2Cl_2} + 2H_2\Theta = \underset{\text{Bittermandelöl.}}{2\,C_7H_6\Theta} + \underset{\text{Benzonitril.}}{C_7H_5N} + NH_4Cl + HCl;$$

mit wasserfreiem Aether wird ein Drittel des Chlors als Salmiak ausgeschieden, während sich in dem Aether ein Oel löst, das ein Gemenge von Benzonitril und einer bei etwa 180° siedenden Flüssigkeit, wahrscheinlich $C_{21}H_{17}ClN_2$ zusammengesetzt, zu sein scheint; dieses Oel zersetzt sich mit Wasser in Bittermandelöl, Benzonitril und Salmiak:

$$C_{21}H_{17}ClN_2 + 2H_2\Theta = 2\,C_7H_6\Theta + C_7H_5N + NH_4Cl.$$

Beim Erhitzen des Chlorhydrobenzamids zeigt sich bei 100° starke Salzsäureentwickelung, zwischen 180° bis 220° geht ein farbloses Liquidum über und in der Retorte bleibt ein beim Erkalten erstarrender Rückstand. — Das Destillat, gechlortes Hydrobenzamid (?), $C_{21}H_{17}ClN_2$, ist farblos, stark lichtbrechend, siedet bei 186°, riecht nach Benzonitril und zugleich erstickend nach Chlor, reizt die Haut

und Augen heftig, löst sich leicht in Weingeist und Aether, nicht in Wasser, wird aber von Wasser langsam zersetzt. — Von concentrirter Salpetersäure wird es in eine Nitroverbindung, $C_{21}H_{16}Cl(NO_2)N_2$, verwandelt; diese ist ein schweres, gelbes, Haut und Augen heftig angreifendes Oel, das sich nicht unzersetzt destilliren lässt, in Weingeist und Aether leicht, in Wasser nicht löslich ist; von Schwefelammonium wird es zersetzt nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Nitroverbindung.}}{C_{21}H_{16}Cl(NO_2)N_2} + 3H_2S = \underset{\text{Sulfobenzamid.}}{C_7H_7NS} + \underset{\text{Benzonitril.}}{2C_7H_5N} + 2H_2O + HCl + 2S.$$

Das gechlorte Hydrobenzamid wird von einer Mischung von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure sehr heftig angegriffen und nach 24 Stunden fällt Wasser ein Oel, welches sich bald grösstentheils in Krystalle von Nitrobenzonitril, $C_7H_4(NO_2)N$, verwandelt.

Der beim Erhitzen des Chlorhydrobenzamids auf 220° bleibende Rückstand tritt zuerst an kochendes Wasser eine salzsaure Base, $C_{28}H_{23}ClN_2, HCl$, dann an siedenden Aether eine Verbindung $C_{28}H_{21}N_3$ und endlich an siedenden Weingeist wieder eine salzsaure Base, $C_{23}H_{23}N_3, HCl$, ab (Müller, Ann. 111, 144).

Die Lösung des Hydrobenzamids in absolutem Weingeist setzt beim Vermischen mit schwefliger Säure, die ebenfalls in absolutem Weingeist gelöst ist, einen Niederschlag von schwefligsaurem Bittermandelöl-Ammonium ab und in dem Weingeist bleibt Aethyl-Benzoläther gelöst; an dieser Zersetzung nehmen die Elemente des Wassers Theil, welches sehr schwierig vollkommen auszuschliessen ist:

$$C_{21}H_{18}N_2 + 2SO_2 + 2C_2H_6O + 2H_2O = \underset{\text{Schwefligsaures Bittermandelöl-Ammonium.}}{2C_7H_9NSO_3} + \underset{\text{Aethyl-Benzoläther.}}{\left.\begin{matrix}C_7H_6\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}O_2}$$

(Otto, Ann. 112, 305).

Das Hydrobenzamid (1 Mol.) verdickt sich bei mehrstündigem Erhitzen auf 80° bis 100° mit Jodäthyl (2 Mol.) und die nach Verjagung des Jodäthyls in Weingeist gelöste Masse scheidet auf Zusatz von wenig Wasser, namentlich Verunreinigungen, das Filtrat auf Zusatz von mehr Wasser Aethyl-Hydrobenzamidjodür, $(C_7H_6)_3(C_2H_5)_2N_2J_2$, als rothbraunes, dickes Oel ab. Durch Lösen in heissem Weingeist, Behandlung mit Thierkohle und Verdunsten des Filtrats im Wasserbade erhält man das Jodür als zähes, durchsichtiges Harz, welches sich leicht in Alkohol, wenig in siedendem Wasser, nicht in Aether löst und sich über 150° zersetzt. Das Aethylhydrobenzamidoxyd, $(C_7H_6)_3(C_2H_5)_2N_2O$, wird aus dem Jodür durch Behandlung der alkoholischen Lösung mit Kali oder besser mit Silberoxyd oder Bleioxydhydrat gewonnen; die vom Jodmetall filtrirte Flüssigkeit wird mit Thierkohle entfärbt und im Wasserbade verdunstet. Es bleibt das Oxyd als weicher, zäher Rückstand, der sich kaum in Wasser, leicht in Weingeist, weniger in Aether löst; beim Erhitzen im

Glasrohr schmilzt, in's Sieden geräth und ein stark alkalisch reagirendes öliges Destillat giebt. — Das schwefelsaure Salz, $\mathrm{S(C_{25}H_{28}N_2)O_4}$, und salpetersaure Salz sind harzig (Borodine, Ann. 110, 78).

Benzolon und Benzostilbin (Rochleder, Ann. 41, 93). Ein inniges Gemenge von Hydrobenzamid und Kalihydrat wird bis zum Schwarzbraunwerden der Masse erhitzt, zerrieben, mit Wasser und dann mit Weingeist gewaschen, welcher das Benzostilbin löst, das Benzolon ungelöst lässt. — Das ungelöste Benzolon wird in erwärmter concentrirter Schwefelsäure gelöst und allmälig sehr verdünnter Weingeist zugemischt, worauf sich kleine, bei 248° schmelzende und in starker Hitze fast unzersetzt sublimirende Krystalle des Benzolons abscheiden; die Zusammensetzung soll $\mathrm{C_{11}H_8O}$ sein. — Die weingeistige Lösung des Benzostilbins wird verdunstet und der Rückstand durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt. Kleine, wenig in Weingeist lösliche Krystalle, die bei 244° schmelzen und in höherer Temperatur zum Theil zersetzt werden, zum Theil sublimiren; die Zusammensetzung soll $\mathrm{C_{31}H_{22}O_2}$ sein.

Trinitrohydrobenzamid, $\left.\begin{array}{l}\mathrm{C_7H_5(NO_2)}\\ \mathrm{C_7H_5(NO_2)}\\ \mathrm{C_7H_5(NO_2)}\end{array}\right\}\mathrm{N_2}$ (Bertagnini, Ann. 79, 272). — Das Nitrobittermandelöl verwandelt sich in Berührung mit wässrigem oder weingeistigem Ammoniak oder beim Schmelzen in einem Ammoniakgasstrome in diese Verbindung, die mit kaltem und warmem Weingeist gewaschen ein weisses, leichtes Pulver bildet, aus der Lösung in siedendem Alkohol sich krystallinisch abscheidet. Es ist unlöslich in Wasser, Aether und Terpentinöl, wenig löslich in siedendem Alkohol, zersetzt sich bei anhaltendem Kochen mit wässrigem Weingeist und nach Zusatz einiger Tropfen Salzsäure sogleich in Trinitrobittermandelöl und Ammoniak. Von Chromsäure wird es unter Wärmeentwickelung in Nitrobenzoesäure übergeführt. Beim Erwärmen und beim Kochen mit verdünnter Kalilauge setzt es sich in Trinitroamarin um.

Benzoylanilid, $\left.\begin{array}{l}\overset{''}{\mathrm{C_7H_6}}\\ \mathrm{C_6H_5}\end{array}\right\}\mathrm{N}$ (Laurent und Gerhardt, Ann. 76, 304). — Beim Erwärmen gleicher Theile Bittermandelöl und Anilin tritt Wasser aus und die beim Erkalten erstarrende Masse liefert nach dem Abpressen aus der Lösung in heissem Weingeist diese Verbindung. — Schöne, glänzende Blättchen, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist und Aether, leicht schmelzbar und unzersetzt destillirbar. Sie werden in Berührung mit Salzsäure und Essigsäure flüssig, von concentrirter Salzsäure und Kalilauge auch in der Wärme nicht zersetzt, dagegen von warmer concentrirter Schwefelsäure in Bittermandelöl und Anilin zerlegt.

Bei mehrstündigem Erhitzen mit Jodäthyl auf 100°, raschem Waschen des Products mit wenig Weingeist, Lösen in heissem Weingeist und Behandeln der Lösung mit Thierkohle erhält man nach Verdunsten des Filtrats eine harzige, brüchige Masse, die $\left.\begin{array}{l}\overset{''}{\mathrm{C_7H_6}}\\ \mathrm{C_6H_5}\\ \mathrm{C_2H_5}\end{array}\right\}\mathrm{NJ}$ zusammengesetzt ist. Sie ist unlöslich in Wasser, kaum löslich in Aether, leicht löslich in starkem Weingeist, schmilzt beim Erhitzen und siedet unter Verflüchtigung von Jod und wird in weingeistiger Lösung von Bleioxyd, Silberoxyd oder Kali in ein Jodmetall und eine harzige, jodfreie Substanz, vielleicht $\mathrm{C_{15}H_{17}NO}$, zerlegt. Letztere ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, weniger löslich in Weingeist, reagirt schwach alkalisch, schmilzt beim Erhitzen und siedet unter Entwickelung eines stark alkalisch reagirenden,

öligen Liquidums. Mit salpetersaurem oder essigsaurem Silber können aus dem Jodür das salpetersaure oder essigsaure Salz dargestellt werden, die beide harzig und nicht krystallinisch sind (Borodine, Ann. 111, 254).

Benzoylureid, $C_{25}H_{28}N_8O_4$ (Laurent und Gerhardt, Ann. 76, 305). — Gepulverter Harnstoff und Bittermandelöl werden bis etwa 100° erhitzt und die fest gewordene Masse wird mit Aether und Wasser vom überschüssigen Bittermandelöl und Harnstoff befreit:

$$3C_7H_6O + 4CH_4N_2O = C_{25}H_{28}N_8O_4 + 3H_2O.$$

Weisses, amorphes Pulver, das sich in Weingeist löst und daraus beim Verdunsten wieder in amorphen Krusten absetzt, beim Erhitzen Ammoniak und Bittermandelöl entwickelt und einen gelben Rückstand lässt, von kochenden Säuren mit Leichtigkeit in Bittermandelöl und Harnstoff zerlegt wird und bei längerem Kochen mit Kali ein Ammoniak und Bittermandelöl enthaltendes Destillat liefert, während benzoesaures Salz zurückbleibt.

§. 448. Dibenzolimid, $C_{14}H_{13}NO$ $\left(\begin{matrix} C_7H_6 \\ C_7H_6 \end{matrix}\right\}N \; \left.\begin{matrix} \\ H \end{matrix}\right\}O \; ?\Bigg)$ (Robson, Ann. 81, 122). — Es wurde 1851 von Robson erhalten, als er Ammoniakgas durch eine weingeistige Lösung des blausäurehaltigen Bittermandelöls leitete. — Nach mehreren Stunden setzte sich Benzoylazotid in Körnern und ein harziger Niederschlag ab, von welchen sich nur der letztere bei Behandlung mit Weingeist löste. Der durch Verdunsten der weingeistigen Lösung erhaltene Rückstand färbte sich bei mehrstündigem Kochen mit Kali hellroth, wurde harzig und bröcklich, gab an heissen, verdünnten Weingeist wenig Amarin ab und liess beim Auskochen mit Weingeist ein gelbliches, aus glänzenden federartigen Krystallen bestehendes Pulver von Dibenzolimid zurück. — Das Dibenzolimid ist in Aether fast nicht, leichter in kochendem Holzgeist löslich, löst sich in Schwefelsäure mit rother Farbe und wird von Wasser wieder abgeschieden, erleidet bei mehrstündigem Kochen mit Salzsäure oder wässrigem Kali keine Aenderung, wird aber allmälig von kochendem weingeistigem Kali in Bittermandelöl und Ammoniak zerlegt. — Kochende Salpetersäure löst das Dibenzolimid und beim Erkalten krystallisirt es unverändert wieder heraus; nach mehrstündigem Kochen erscheinen beim Erkalten keine Krystalle wieder, Wasser fällt dann aber eine glänzend gelbe Substanz, die sich ohne Farbe und unverändert in concentrirter Schwefelsäure, mit hellrother Farbe in weingeistigem Kali oder Ammoniak und auch in heissem Weingeist löst und aus letzterem beim Erkalten sich nicht krystallinisch wieder abscheidet. Beim Erhitzen des Dibenzolimids mit Natronkalk entsteht ein schön gelber, krystallinischer, stickstofffreier Körper in geringer Menge.

Aus blausäurehaltigem Bittermandelöl und Ammoniak entstehen noch mehrere Verbindungen, für deren Darstellung noch keine sicheren Methoden angegeben sind und deren Formeln noch der Bestätigung bedürfen.

1. Benzoylazotid, $C_{15}H_{12}N_2$ (Laurent, 1837, Ann. de Chim. et de Phys. 66, 187. Laurent und Gerhardt, Compt. rend. 30, 404. Robson, Ann. 81, 127). — Mit dieser Verbindung ist das von Laurent (Ann. 38, 331) beschriebene Azobenzoilid identisch. — Blausäurehaltiges Bittermandelöl lässt man mit Ammoniak übergossen stehen und behandelt den Rückstand mit Aether,

der das Benzoylazotid ungelöst lässt; man reinigt durch Umkrystallisiren aus heissem Weingeist. — Sulfocyanbenzoyl giebt beim Erhitzen einen harzigen Rückstand, der beim Behandeln mit Weingeist Benzoylazotid in feinen Nadeln zurücklässt (Quadrat, Ann. 71, 18). — Weisses Krystallpulver, in der Wärme schmelzend und mehr oder weniger krystallinisch erstarrend, bei der Destillation ein Oel, Lophin und Amaron gebend, sich nicht in Wasser und Aether, wenig in Weingeist lösend. — Beim Kochen mit Salzsäure und Weingeist entwickelt sich Blausäure. — Das Amaron, $C_{16}H_{11}N$ (?) (Laurent, Journ. f. prakt. Chem. 35, 453), bleibt beim Behandeln des Destillats vom Benzoylazotid mit Aether und salzsäurehaltigem Weingeist ungelöst und krystallisirt aus kochendem Steinöl in kleinen, farblosen, bei 233° schmelzenden Nadeln.

2. Benzhydramid, $C_{22}H_{18}N_2O$ (?) (Laurent, 1837, Ann. de Chim. et de Phys. 66, 184. Laurent und Gerhardt, Compt. rend. 30, 404). — Das bei 100° mit trocknem Ammoniakgas gesättigte rohe Bittermandelöl wird in Aetherweingeist gelöst und der nach mehreren Tagen gebildete krystallinische Niederschlag mit kochendem Weingeist behandelt, der das Benzhydramid löst, Benzoylazotid ungelöst lässt. — Oder man kocht das aus wässrigem Ammoniak und rohem Bittermandelöl gebildete gelbe Harz mit Weingeist und scheidet aus der weingeistigen Lösung durch Krystallisation das Benzhydramid ab. — Farblose, mikroskopische Säulen, beim Erhitzen schmelzend und harzig erstarrend, wenig in kaltem Weingeist, leichter in heissem Weingeist und in Aether löslich. — Mit salzsäurehaltigem Weingeist entwickelt sich in der Wärme Blausäure. (Vielleicht ist das Benzhydramid nur verunreinigtes Benzoylazotid.)

3. Azobenzoid (Laurent, Ann. de Chim. et de Phys. 66, 190) und Azobenzoidin (Laurent, Ann. 38, 329) sind sicher nur mehr oder weniger verunreinigtes Benzoylazotid. Sie bilden sich aus blausäurehaltigem Bittermandelöl und Ammoniak, sind in Weingeist und Aether nicht oder sehr wenig löslich, erscheinen unter dem Mikroskop krystallinisch (Azobenzoidin) oder nicht krystallinisch (Azobenzoid) und haben bei der Analyse Zahlen geliefert, die den für Benzoylazotid gefundenen sehr nahe liegen. — Benzamyl ($C_{14}H_{11}NO$?) (Laurent, Journ. f. prakt. Chem. 35, 467). Weisses, in Weingeist, Aether und Steinöl selbst in der Siedhitze unlösliches, krystallinisches Pulver, welches bei 170° schmilzt, sich in weingeistigem Kali leicht (unter Zersetzung) löst und auch beim Kochen mit salzsäurehaltigem Weingeist zersetzt wird. Das Benzamyl bleibt ungelöst, wenn rohes Bittermandelöl in Aetherweingeist gelöst, mit Ammoniak gesättigt und der entstehende Bodensatz mit Aether ausgekocht wird.

4. Azobenzoyl, $C_{22}H_{16}N_2$ (Laurent, Ann. de Chim. et de Phys. 66, 185). — Das Product aus blausäurehaltigem Bittermandelöl und Ammoniak wird mit Weingeist ausgekocht, die weingeistige Lösung verdunstet, der Rückstand — Azobenzoyl und Benzoylazotid — wieder in Weingeist gelöst, wobei etwas Benzoylazotid ungelöst bleibt u. s. w. — Weisses, aus mikroskopischen Krystallen bestehendes Pulver, in 300 Th. kochendem Weingeist, leichter in Aether löslich; es schmilzt in der Wärme, erstarrt beim Erkalten gummiartig und entwickelt beim Kochen mit salzsäurehaltigem Weingeist Blausäure.

Aus rohem Bittermandelöl oder aus dem Theil des aus benzolschwefligsaurem Natrium abgeschiedenen Bittermandelöls, welcher über 180° siedet (und noch etwas Blausäure enthielt), bekamen Müller und Limpricht bei Behandlung mit wässrigem Ammoniak nach 8 bis 14 Tagen ein festes, gelbliches Harz, das sich theilweise in kaltem Aether löste. Das in Aether Unlösliche besteht aus Hydrobenzamid und anderen Stoffen, die ätherische Lösung setzt auf Zusatz von Weingeist Krystalle ab, die ebenfalls ein Gemenge mehrerer durch Umkrystallisiren nicht zu trennender Stoffe sind und worunter in vorherschender Menge Azobenzoyl oder ein ihm sehr nahe stehender Körper enthalten ist. Die Eigenschaften dieses Gemenges sind: Weisse, mikroskopische Krystalle, leicht löslich in Aether und kochendem Weingeist, schwer löslich in kaltem Weingeist und bei 70° schmelzend; aus ihrer weingeistigen Lösung entwickeln Säuren Blausäure, Silberlösung bringt erst nach Zusatz von Salpetersäure einen Niederschlag von Cyansilber hervor und trocknes Chlorwasserstoffgas wird absorbirt ohne dass sich Blausäure entwickelt. — Beim Vermischen der weingeistigen Lösung mit Salz-

säure scheiden sich (unter Blausäureentwickelung) weisse Nadeln, $C_{14}H_{16}N_2,2HCl$ (S. 861), ab und beim Vermischen des Filtrats mit Wasser und Ammoniak oder Kali fallen Amarin und ein nicht näher untersuchter ölartiger Körper (Ann. 111, 136).

§. 449. Amarin, $C_{21}H_{18}N_2$. — Diese Base wurde 1844 von Laurent (Journ. f. prakt. Chem. 36, 152) beim Einleiten von Ammoniak in eine weingeistige Lösung des Bittermandelöls erhalten. — Man erhitzt nach 24 bis 48 Stunden mit wenig Wasser zur Verjagung des Weingeistes, vermischt die noch heisse Lösung mit Salzsäure, giesst vom ausgeschiedenen Oel ab und neutralisirt die saure Flüssigkeit mit Ammoniak; das Amarin scheidet sich dann in weissen Nadeln aus. — Hydrobenzamid wird mehrere Stunden mit Kalilauge gekocht, der Harzkuchen in verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit Ammoniak das Amarin gefällt, welches noch aus heissem Weingeist umkrystallisirt wird (Fownes, Ann. 54, 363). — Hydrobenzamid erhitzt man 3 bis 4 Stunden auf 120° bis 130° (Bertagnini, Ann. 88, 127). — Amarin bildet sich auch bei der Destillation des schwefligsauren Bittermandelöl-Ammoniums mit Kalkhydrat (Gössmann, Ann. 93, 329) und beim Erhitzen des mit Salzsäuregas gesättigten Hydrobenzamids.

Glänzende, sechsseitige Säulen, die bei 100° schmelzen, sich in höherer Temperatur in Lophin und ein wohlriechendes Oel verwandeln, in Wasser nicht, in Weingeist und Aether leicht löslich sind und deren weingeistige Lösung stark alkalisch reagirt. — Von Brom scheint das Amarin in Bromamarin und bromwasserstoffsaures Amarin übergeführt zu werden; Chromsäure und Salpetersäure zersetzen es mit Heftigkeit unter Bildung von Benzoesäure. — Das Amarin wirkt giftig.

Salzsaures Amarin, $2(C_{21}H_{18}N_2,HCl) + H_2O$. Kleine, glänzende Nadeln, die schon im Vacuum das Krystallwasser verlieren, in höherer Temperatur unzersetzt destilliren, sich schwer in Wasser, leicht in Weingeist und Aether lösen. Mit Platinchlorid entsteht eine gelbe, unlösliche Verbindung, $C_{21}H_{18}N_2,HCl,PtCl_2$.

Salpetersaures Amarin, $C_{21}H_{18}N_2,NHO_3$. Kleine, wenig glänzende, in Wasser kaum lösliche Krystalle.

Beim Erwärmen gleicher Aequivalente Jodäthyl und Amarin auf 80° bis 100° entstehen jodwasserstoffsaures Amarin und jodwasserstoffsaures Diäthylamarin; aus der alkoholischen Lösung der beiden Basen krystallisirt zuerst das Amarinsalz in langen, concentrisch gruppirten, seideartigen Nadeln, zuletzt das Diäthylamarinsalz in dicken, gewöhnlich gelblich gefärbten Prismen, letzteres wird in alkoholischer Lösung mit Kali zersetzt. — Das Diäthylamarin, $C_{21}H_{16}(C_2H_5)_2N_2$, krystallisirt leicht in schief-rhombischen Prismen, ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether und sehr leicht löslich in Weingeist; es schmilzt zwischen 110° und 115°, erstarrt wieder bei 70° und geräth in höherer Temperatur unter Zersetzung in's Kochen. — Salzsaures Diäthylamarin, $C_{21}H_{16}(C_2H_5)_2N_2,HCl$, bildet dicke Prismen, die sich leicht in Alkohol und siedendem Wasser, nicht in Aether lösen und mit Platinchlorid eine gelbe, in Wasser und Aether unlösliche, aus Alkohol in kleinen Prismen krystallisirende Verbindung eingehen. — Das schwefelsaure und essigsaure Diäthylamarin sind gummiartig.

Das Diäthylamarin wird von Jodäthyl bei 80° bis 100° in eine zähe Masse verwandelt, deren alkoholische Lösung mit Silberoxyd oder Bleioxydhydrat behandelt Jodmetall abscheidet und beim Verdunsten

des Filtrats eine Basis in abgeplatteten rhombischen Prismen liefert (Borodine, Ann. 110, 82).

Trinitroamarin, $C_{21}H_{15}(NO_2)_3N_2$ (Bertagnini, Ann. 79, 275). — Trinitrohydrobenzamid wird mit verdünnter Kalilauge gekocht, oder im Oelbade einige Zeit auf 125° bis 130° erhitzt. — Beim freiwilligen Verdunsten der weingeistigen Lösung krystallisirt das Trinitroamarin in kleinen, weissen, sehr harten Warzen, in kochendem Wasser erweicht es und löst sich in sehr geringer Menge, ziemlich leicht wird es von Aether, am leichtesten von Aetherweingeist gelöst. — Salzsaures Trinitroamarin, $C_{21}H_{15}(NO_2)_3N_2,HCl$, fällt in kleinen, glänzenden Nadeln, wenn zur weingeistigen Lösung des Trinitroamarins Salzsäure gefügt wird; es ist unlöslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem und sehr wenig löslich in siedendem Weingeist. — Die alkoholische Lösung des Trinitroamarins giebt mit Sublimat einen weissen, mit Platinchlorid einen aus kleinen, gelben Warzen bestehenden Niederschlag.

§. 450. Lophin, $C_{21}H_{16}N_2$. — Es wurde 1844 von Laurent (Journ. f. prakt. Chem. 35, 455) beim Erhitzen oder der Destillation des Hydrobenzamids entdeckt und bildet sich auch bei der Destillation des Amarins (Fownes, Ann. 54, 365; von ihm Pyrobenzolin genannt), bei der Destillation des schwefligsauren Bittermandelöl-Ammoniums mit einem Gemenge von Kalk und Kalkhydrat (Gössmann, Ann. 93, 329. Gössmann und Atkinson, Ann. 97, 283) und beim Erhitzen des salzsauren Hydrobenzamids auf 230° (Ekman, Ann. 112, 162. Kühne, Inauguraldiss.).

In einer Retorte erhitzt man Hydrobenzamid, so lange noch Ammoniak und ein leichtflüssiges wohlriechendes Oel übergehen, giesst den geschmolzenen Rückstand aus, pulvert ihn nach dem Erkalten, wäscht mit Aether, löst in heissem, salzsäurehaltigem Weingeist und versetzt noch heiss mit Ammoniak; das Lophin krystallisirt beim Erkalten. — Lange, seideglänzende Nadeln, die zuweilen sternförmig gruppirt sind, bei 270° schmelzen und beim Erkalten krystallinisch erstarren, aber schon bei weit niedrigerer Temperatur sublimiren. In Wasser ist das Lophin unlöslich; 100 Th. absoluter Alkohol lösen bei 20° = 0,9 Th.; beim Siedepunkt = 2,75 Th.; 100 Th. Aether bei 20° = 0,32 Th. Lophin.

Brom löst das Lophin ohne Entwickelung von Bromwasserstoffsäure, die Masse löst sich in Aether und nach dem Vermischen mit Weingeist setzen sich beim Verdunsten gelbe Säulen ab, die beim Erhitzen Brom entwickeln, beim Uebergiessen mit Wasser weiss werden und zerfallen. — Mit Salpetersäure erwärmt entsteht Nitrolophin. — Jodäthyl bildet bei 100° Aethyllophin. — Weingeistige Kalilösung lässt das Lophin beim Kochen unverändert. — Salzsaures Lophin, $C_{21}H_{16}N_2,HCl + H_2O$. Kleine, concentrisch gruppirte Nadeln, die sich in Alkohol leicht lösen, beim Kochen mit Wasser Salzsäure abgeben und basisch werden und über 120° das Krystallwasser und auch Salzsäure verlieren. Aus der Mischung der warmen alkoholischen Lösung dieser Verbindung mit Goldchlorid setzen sich beim Erkalten goldgelbe, flache Nadeln ab: $C_{21}H_{16}N_2,HCl,AuCl_3$. Platinchlorid bringt einen weissen, später gelb werdenden und aus Nadeln bestehenden Niederschlag hervor, der wahrscheinlich $2(C_{21}H_{16}N_2,HCl,PtCl_2) + 5H_2O$ zusammengesetzt ist. — Die concentrirte alkoholische Lösung des reinen Lophins giebt auch krystallinische Niederschläge mit Platinchlorid und salpetersaurem Silber.

Nitrolophin, $C_{21}H_{13}(NO_2)_3N_2$ (Laurent l. c.). — Lophin wird mit gewöhnlicher Salpetersäure gekocht und das dabei sich bildende Oel nach dem Erkalten und Erstarren mit Weingeist ausgekocht. — Das Nitrolophin bleibt als gelbes Krystallpulver zurück, das beim Erhitzen schmilzt und sich zum Theil unzersetzt verflüchtigt, sich in kochendem Weingeist nur wenig löst und beim Erkalten wieder in Flocken abscheidet, die unter dem Mikroskop Blättchen erkennen lassen. — In Kalilauge löst es sich mit brauner Farbe und Wasser bringt einen röthlichen Niederschlag hervor, der unverändertes Nitrolophin zu sein scheint.

Aethyllophin. — Die Angabe von Gössmann und Atkinson (Ann. 97, 292), dass das Lophin mit Jodäthyl kein Aethyllophin liefere, ist von Kühn widerlegt. — Lophin wird längere Zeit mit Jodäthyl auf 100° erhitzt, das überschüssige Jodäthyl abdestillirt und die erhaltenen Krystallkrusten mit Kali behandelt; der Rückstand setzt aus heisser, wässriger Lösung weisse Krystalle, $C_{21}H_{14}(C_2H_5)_2N_2, HJ$ (oder $C_{21}H_{16}(C_2H_5)N_2, HJ$?), ab. Silberoxyd scheidet das Jod ab und die Lösung hinterlässt beim Eindampfen eine ölige Masse; auch die Verbindung mit Salzsäure ist ölig und mit Platinchlorid entsteht eine schwierig rein zu erhaltende Verbindung. — Das salpetersaure Salz, $C_{21}H_{14}(C_2H_5)_2N_2, NHO_3$, mit salpetersaurem Silber aus der Chlorwasserstoffverbindung dargestellt, schiesst in kleinen glänzenden Krystallen an, welche bei 190° schmelzen und bei 230° anfangen sich zu zersetzen.

Mit dem Lophin isomere Körper hat Kühn (Inauguraldiss. Vergl. auch Ekman, Ann. 112, 159) beim Erhitzen von Hydrobenzamid in trocknem Chlorwasserstoff dargestellt (S. 854). — Bei Behandlung des Retortenrückstandes mit Weingeist bleiben Flocken zurück, die aus der Lösung in einer Mischung von Chloroform und Weingeist zuerst seideglänzende Nadeln absetzen; diese schmelzen bei 230° und werden beim Kochen mit Weingeist und Salzsäure nicht verändert, besitzen also keine basischen Eigenschaften. Aus der Mutterlauge dieser Nadeln krystallisiren dicht verfilzte, glänzende Nadeln, die bei 170° schmelzen, beim Erkalten strahlig krystallinisch erstarren, $2(C_{21}H_{16}N_2) + H_2O$ zusammengesetzt sind, das Krystallwasser bei 100° verlieren und basische Eigenschaften besitzen. — Die salzsaure Verbindung, $C_{21}H_{16}N_2, HCl$, krystallisirt aus Weingeist in blendend weissen, kleinen Nadeln und schmilzt bei 160°. Die weingeistige Lösung giebt mit Platinchlorid einen aus mikroskopischen Tafeln bestehenden, $C_{21}H_{16}N_2, HCl, PtCl_2 + 2H_2O$, oder einen gelben, pulverigen Niederschlag: $2(C_{21}H_{16}N_2, HCl, PtCl_2) + 5H_2O$.

Von Ekman und Kühn beim Erhitzen des Hydrobenzamids im Salzsäurestrome erhaltene Basen sind noch die folgenden:

1. $C_{21}H_{20}N_2$. Kleine, stark glänzende Nadeln, die bei 190° bis 200° schmelzen, sich ziemlich leicht in kaltem Alkohol, mehr in heissem Alkohol und Aether lösen und stark alkalisch reagiren. Die Platinverbindung $C_{21}H_{20}N_2, HCl, PtCl_2$, ist ein körniger, gelber Niederschlag. — Vielleicht tritt noch eine isomere Base auf, die schon bei 100° schmilzt.

2. $C_{14}H_{12}N_2$. Amorphe Masse, welche sich ziemlich leicht in heissem Wasser löst und beim Erkalten ölig abscheidet, auch in Weingeist und Aether leicht löslich ist und stark alkalisch reagirt. Die salzsaure Verbindung, $C_{14}H_{12}N_2, HCl$, krystallisirt in durchsichtigen Tafeln, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, schmilzt bei 220° und zersetzt sich bei 300° in eine farblose, nach Benzonitril riechende Flüssigkeit und eine krystallinische Substanz. Die Platinverbindung, $C_{14}H_{12}N_2, HCl, PtCl_2 + H_2O$, bildet rothgelbe Krystallnadeln, die sich in heissem Wasser und Alkohol lösen.

Basis $C_{14}H_{16}N_2$. — Sie wurde 1859 von Müller und Limpricht (Ann. 111, 136) entdeckt und bildet sich aus dem in Aether löslichen Theil

(vielleicht Azobenzoyl) des Productes aus rohem Bittermandelöl und Ammoniak bei Behandlung mit Weingeist und Salzsäure (vergl. §. 448). Es scheidet sich dabei unter Blausäureentwickelung die salzsaure Verbindung in weissen, nadelförmigen Krystallen ab, welche man mit absolutem Weingeist wäscht, in Wasser löst und mit Kali fällt. Die freie Basis erscheint theils in blättrigen Krystallen, theils als gelbliches, allmälig erstarrendes Oel und krystallisirt aus der heissen, weingeistigen mit Wasser vermischten Lösung in glänzenden Blättchen, die bei 122° schmelzen und sich theilweise unzersetzt verflüchtigen. — Die salzsaure Verbindung, $C_{14}H_{16}N_2, 2HCl$, besteht aus feinen, weissen Nadeln, ist unlöslich in starkem Weingeist und Aether, leicht löslich in heissem, weniger in kaltem Wasser. Platinchlorid bringt in ihrer Lösung einen gelben Niederschlag, $C_{14}H_{16}N_2, 2HCl, 2PtCl_2$, hervor. — Die schwefelsaure Verbindung, $C_{14}H_{16}N_2, SH_2O_4$, krystallisirt in Nadeln.

§. 451. Thiobenzaldin, $C_{21}H_{19}NS_2$. — Von Laurent 1841 (Ann. 38, 323) entdeckt. Es entspricht in der Benzolreihe dem Thialdin der Acetylreihe und müsste demnach die rationelle Formel $\left.\overset{'''}{C_{21}H_{19}S_2}\right\}N$ bekommen (§. 139); seine Bildung aus Bittermandelöl und Schwefelammonium geschieht nach der Gleichung:

$$3C_7H_6O + NH_3 + 2H_2S = C_{21}H_{19}NS_2 + 3H_2O.$$

In Aether (4 bis 5 Vol.) gelöstes rohes Bittermandelöl (1 Vol.) wird mit Schwefelammonium (1 Vol.) vermischt und die nach 3 bis 4 Wochen abgeschiedene Krystallkruste aus Aether umkrystallisirt. — Farblose, perlglänzende Blättchen oder ziemlich grosse Säulen, die den Fingern einen unangenehmen Geruch ertheilen, bei 125° schmelzen, beim Erkalten gummiartig erstarren und bei der Destillation Ammoniak und dieselben Producte wie Schwefelbenzen liefern. Sie lösen sich in 20 bis 30 Th. kochendem Aether, entwickeln bei anhaltendem Kochen mit Weingeist Schwefelwasserstoff, liefern bei gelindem Erwärmen mit Salpetersäure ein Oel, das Bittermandelöl zu sein scheint, und geben beim Kochen mit weingeistigem Kali Ammoniak, worauf Wasser ein an der Luft krystallisirendes Oel fällt und Säuren Schwefelwasserstoff entwickeln.

§. 452. Stilben, $C_{14}H_{12}$ (Laurent, Journ. f. prakt. Chem. 35, 418). — Schwefelbenzen entwickelt beim Erhitzen Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff und nach dem Aufhören der Gasentwickelung besteht der Rückstand aus Stilben und Thionessal, die man am bequemsten durch Destillation trennt. Bei dieser Operation erstarrt das zuerst Uebergehende zu Schuppen und besteht aus Stilben, das zuletzt Uebergehende und für sich Aufzufangende zu Nadeln und ist das Thionessal (vergl. Schwefelbenzen). Das Stilben löst man in heissem Weingeist, wobei noch etwas Thionessal zurückbleibt, und löst die beim Erkalten anschiessenden Blätter von Stilben wieder in Aether, welche Lösung man der freiwilligen Verdunstung überlässt. — Farblose, perlglänzende Blättchen oder kurze Säulen, selbst in Dampfform ohne Geruch, nach dem Schmelzen durch Schütteln bei 118°, in der Ruhe erst bei 110° oder 100° zu einer schuppigen Masse erstarrend und bei 292° unzersetzt siedend; das Stilben löst sich leichter in Aether als in Weingeist und auch in rauchender Schwefelsäure unter Bildung einer Sulfosäure, deren Bariumsalz löslich ist. — Concentrirte Chromsäure wirkt heftig auf das Stilben ein und es scheint sich dabei Bittermandelöl zu bilden. — Beim Kochen mit Salpetersäure entstehen zuerst gelbe harzige Pro-

ducte — Nitro- und Binitrostilben —, dann bei viertelstündigem Kochen ausserdem eine saure Flüssigkeit, welche von den harzigen Nitroverbindungen abgegossen und mit Wasser verdünnt ein gelbliches, krystallinisches Pulver von Nitrostilbinsäure, $ЄH_{11}(NΘ_2)Θ_5$, fallenlässt, die man zur Reinigung in Ammoniak löst und wieder mit Salpetersäure fällt; sie ist dann ein gelbliches Krystallpulver, das in höherer Temperatur, als Nitrobenzoesäure, schmilzt und in Schuppen sublimirt, sich kaum in Wasser, leichter in Weingeist und noch leichter in Aether löst. Die ammoniakalische Lösung giebt mit Silberlösung einen Niederschlag $Є_{14}H_9Ag_2(NΘ_2)Θ_5$.

Bei Einwirkung des Chlors auf geschmolzenes Stilben wird es zuerst ohne Gasentwickelung absorbirt, zuletzt tritt Salzsäure auf; es bilden sich je nach der Dauer der Operation verschiedene Producte und zwar Stilbenchlorür, $Є_{14}H_{12}Cl_2$, in zwei Modificationen, gechlortes Stilbenchlorür, $Є_{14}H_{11}Cl_3$, und ein öliges Chlorür. Zur Trennung der Verbindungen übergiesst man sie mit Aether. αStilbenchlorür bleibt ungelöst; die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand in Aetherweingeist gelöst, woraus βStilbenchlorür in achteckigen Tafeln, gechlortes Stilbenchlorür (das in Aether etwas weniger löslich ist) in matten, kleinen Linsen anschiesst, während das ölige Chlorür gelöst bleibt.

αStilbenchlorür, $Є_{14}H_{12}Cl_2$. — Durch Umkrystallisiren aus vielem kochendem Aether gereinigt stellt es kleine, durchsichtige Krystalle dar, die fast unlöslich in siedendem Alkohol sind, sich beim Erhitzen zum Theil unzersetzt verflüchtigen, bei raschem Erhitzen Salzsäure und ein öliges Product liefern und mit weingeistigem Kali gekocht Chlorstilben und Chlorkalium bilden. Das Chlorstilben, $Є_{14}H_{11}Cl$, wird durch Wasser aus der weingeistigen Lösung gefällt und ist ein unzersetzt siedendes Oel. Es verbindet sich mit Brom zu einer in Aether und Weingeist wenig löslichen Verbindung, $Є_{14}H_{11}ClBr_2$, die in Prismen krystallisirt.

βStilbenchlorür, $Є_{14}H_{12}Cl_2$. — Farblose, durchsichtige, achteckige Tafeln, leicht in Weingeist und Aether löslich. Mit weingeistigem Kali entsteht öliges, unzersetzt siedendes βChlorstilben, $Є_{14}H_{11}Cl$, das mit Brom eine undeutlich krystallisirende Verbindung, $Є_{14}H_{11}ClBr_2$, eingeht. — Gechlortes Stilbenchlorür, $Є_{14}H_{11}Cl_3$. Kleine, matte Linsen, welche bei 85° schmelzen und mit heissem, weingeistigem Kali Chlorkalium und ein ölartiges Product bilden.

Brom und Stilben vereinigen sich unter geringer Bromwasserstoffentwickelung zu einem weissen, in Weingeist und Aether unlöslichen Pulver: Stilbenbromür, $Є_{14}H_{12}Br_2$.

Thionessal, $Є_{27}H_{18}S$ (Laurent, Journ. f. prakt. Chem. 35, 444). Darstellung vergleiche Stilben. — Das nadelförmige Thionessal wird nach dem Pulvern in vielem kochendem Aether, oder besser in heissem Steinöl gelöst, woraus es in kugelförmig gruppirten, seideglänzenden Nadeln anschiesst. Es löst sich kaum in kochendem Weingeist, schmilzt bei

178⁰ und erstarrt beim Erkalten zu einer schwammigen Masse, oder bleibt amorph und krystallisirt erst wieder bei gelindem Erwärmen; der Dampf riecht schwach und nicht schweflig. — Weingeistige Kalilösung zersetzt es nicht beim Kochen. Salpetersäure greift es schwierig an; es entsteht eine gelbe, poröse, in Wasser, Weingeist und Aether unlösliche Nitroverbindung und keine Schwefelsäure. — Brom entwickelt unter starker Erhitzung Bromwasserstoffsäure und es bleibt gebromtes Thionessal, $C_{27}H_{14}Br_4S$, das in Weingeist, Aether und Steinöl unlöslich ist, in hoher Temperatur schmilzt, wieder zu rhombischen Tafeln erstarrt und sich unzersetzt verflüchtigt.

Pikril, $C_{21}H_{15}NO_2$ (Laurent, Journ. f. prakt. Chem. 35, 448. Ann. 62, 103). — Das aus öligen und festen Producten bestehende Gemenge, welches sich bei dreiwöchentlicher Berührung des Bittermandelöls mit Schwefelammonium bildet (und welches vorzüglich Schwefelbenzen enthält) wird destillirt und das Destillat mit Aether behandelt. In demselben lösen sich nicht oder schwierig das Stilben, Thionessal und Lophin, sehr leicht dagegen das Pikril; man verdunstet die ätherische Lösung zum dicken Oel, worauf sich Krystallkörner des Pikrils abscheiden, die man mit wenig Aether abspült und durch Umkrystallisiren aus Aether reinigt; der zum Abspülen benutzte Aether liefert beim Eindampfen wieder Pikrinkrystalle und Oel, mit welchen man ebenso verfährt u. s. f. — Schöne, farblose und geruchlose oktaedrische Krystalle, die sich nicht in Wasser, sehr leicht in Aether, weniger in Weingeist lösen, in gelinder Hitze schmelzen und zu einer undurchsichtigen gummiartigen Masse erstarren. Das Pikril wird von heissem weingeistigem Kali nicht verändert, von kochender Chromsäurelösung zersetzt, bei anhaltendem Kochen mit Salpetersäure gelöst und beim Erkalten setzt sich dann in Weingeist wenig, in Aether leicht lösliches Nitropikril, $C_{21}H_{12}(NO_2)_2NO_2$, als gelbes, etwas krystallinisches Pulver ab. — Beim Uebergiessen mit Brom oder beim Einwirken des Chlors in der Wärme entstehen gummiartige, in Aether leicht lösliche und daraus durch Weingeist fällbare Verbindungen, die Gemenge von einfach und zweifach gebromtem oder gechlortem Pikril sind.

Schwefelcyanbenzoyl, $C_8H_5NS \left[\left.\begin{matrix}C_7H_5\\ \overset{''}{CS}\end{matrix}\right\}N?\right]$ (Quadrat, Ann. 71, 13). — Bittermandelöl wird mit Schwefelkohlenstoff und Ammoniak vermischt; es bilden sich zwei Schichten, von denen die untere allmälig milchig wird und Krystalle abscheidet, die zwischen Fliesspapier gepresst und mit Aether gewaschen werden. Die Bildung erfolgt nach der Gleichung:

$$C_7H_6O + CS_2 + NH_3 = C_8H_5NS + H_2O + H_2S.$$

Das Schwefelcyanbenzoyl besteht aus farblosen Körnern oder Säulen, die bei 100⁰ unter Zersetzung schmelzen, in höherer Temperatur Ammoniak und Schwefelkohlenstoff entwickeln und einen bei 220⁰ kochenden Rückstand liefern, welcher dem Benzoylazotid sehr ähnlich ist. Beim Kochen mit fast absolutem Alkohol entwickeln sich Schwefelammonium und Kohlensäure und aus der Flüssigkeit setzen sich beim Erkalten weisse Blättchen ab; auch Aether löst das Schwefelcyanbenzoyl unter Zersetzung. Mit einer wässrigen Lösung von Eisenchlorid entsteht eine blutrothe Färbung und beim Erhitzen geht Bittermandelöl über.

§. 453. Benzoin, $C_{14}H_{12}O_2$. — Diese Verbindung wurde schon von Robiquet, Boutron Charlard und Bonastre beobachtet, jedoch erst 1832 von Liebig und Wöhler (Ann. 3, 276) genauer untersucht; später beschäftigten sich mit derselben vorzüglich noch Laurent (Ann. 17, 881) und Zinin (Ann. 34, 186). — Es findet sich zuweilen im rohen Bittermandelöl und entsteht aus dem blausäurehaltigen Bittermandelöl bei Behandlung mit Kali oder Kalk, aus dem reinen bei Behandlung mit Cyankalium. — Das blausäurehaltige Bittermandelöl verwandelt sich fast vollständig in Benzoin, wenn man es in heissem concentrirtem weingeistigem Kali löst; die nach einigen Minuten entstandene Krystallmasse wird durch Umkrystallisiren aus heissem Weingeist gereinigt. — Reines Bittermandelöl wird mit einer schwachen weingeistigen Cyankaliumlösung zusammengebracht. — Durchsichtige, stark glänzende, sechsseitige Säulen, ohne Geschmack und Geruch, welche sich nicht in kaltem, wenig in kochendem Wasser, leicht in heissem Weingeist lösen, bei 120° schmelzen und wieder zu einer grossblättrig krystallinischen Masse erstarren und bei starkem Erhitzen sich unter Kochen unzersetzt verflüchtigen. Chlorgas (wahrscheinlich auch Brom) und starke Salpetersäure verwandeln das Benzoin in der Wärme in Benzil, $C_{14}H_{10}O_2$. Phosphorchlorid wirkt heftig ein und bildet mehrere schwer zu trennende Producte. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit blauer Farbe und beim Erwärmen tritt schweflige Säure auf. — Wässrige Kalilauge lässt das Benzoïn beim Kochen unverändert, weingeistiges Kali erzeugt in der Siedhitze Benzilsäure neben einem nach Naphtalin riechenden flüchtigen Körper und schmelzendes Kalihydrat bildet unter Wasserstoffentwickelung Benzoesäure. — Weingeistiges Ammoniak bildet mit dem Benzoin Benzoinam und mehrere andere Producte, wässriges Ammoniak bildet Benzoinamid, Schwefelammonium scheint nicht einzuwirken.

Wird in eine heisse Lösung des Benzoins in salzsäurehaltigem Weingeist allmälig fein zertheiltes Zink getragen, so tritt stürmische Reaction ein und die concentrirte Flüssigkeit scheidet auf Zusatz von Wasser ein bald krystallinisch erstarrendes Oel ab. Dieses ist eine Verbindung des Benzoins mit Wasserstoff. — Sie krystallisirt in rhombischen Tafeln, schmilzt bei 55°, lässt sich in kleinen Quantitäten überdestilliren, löst sich leicht in Aether und kochendem Weingeist, nicht in Wasser. Mit Salpetersäure bilden sich zwei, mit Brom ein krystallisirtes Product (Zinin, Ann. 119, 180).

Mit den Säurechlorüren entwickelt das Benzoin Salzsäure und Wasserstoff wird in ihm von Säureradicalen substituirt (Zinin, Ann. 104, 116).

Acetyl-Benzoin, $C_{14}H_{11}(C_2H_3O)O_2$. — Die bei 40° bis 50° dargestellte Lösung von 4 Th. Benzoin in 3 Th. Acetylchlorür wird im Wasserbade zur Verflüchtigung des überschüssigen Acetylchlorürs erhitzt, das beim Erkalten langsam erstarrende Product in Aether gelöst und die ätherische Lösung langsam verdunstet. — Das Acetylbenzoin schiesst in grossen, rhombischen Prismen oder sechsseitigen Tafeln an, aus der heissen alkoholischen Lösung in glänzenden, dünnen Krystallen, löst sich nicht in Wasser, schmilzt unter 100°, wird durch wässrige Kalilauge, Schwefelsäure und Salzsäure nicht verändert, giebt mit weingeistiger Kali-

lösung essigsaures und benzilsaures Kalium und mit starker Salpetersäure zwei Nitroverbindungen.

Benzoyl-Benzoin, $\mathrm{C_{14}H_{11}(C_7H_5O)O_2}$. — Benzoin wird bei 70° in Benzoylchlorür gelöst und zuletzt bis fast zum Siedepunkt des letzteren erhitzt, das (beim Erkalten allmälig erstarrende) Product in Weingeist (75 Proc.) vertheilt, das als krystallinisches Pulver sich abscheidende Benzoyl-Benzoin mit kaltem Weingeist gewaschen und aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. — Es krystallisirt in dünnen Nadeln, löst sich nicht in Wasser, wenig in kaltem, in 6 Th. kochendem Alkohol und leicht in Aether, schmilzt bei 125° zu einer Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer amorphen, allmälig wieder krystallinisch werdenden Masse erstarrt, wird durch wässrige Kalilauge, Schwefelsäure, Salzsäure und Chlor nicht verändert und von kochender, weingeistiger Kalilösung in benzoesaures und benzilsaures Kalium verwandelt. In wenig concentrirter Salpetersäure löst es sich und scheidet sich unverändert wieder ab; wird das Anderthalbfache oder mehr Salpetersäure genommen und die in der Kälte bereitete Lösung in Wasser gegossen, so scheidet sich ein harziges Product ab und Aether entzieht demselben eine ölige Nitroverbindung, während krystallinisches Nitrobenzoyl-Benzoin, $\mathrm{C_{21}H_{15}(NO_2)O_3}$, ungelöst bleibt. Letzteres krystallisirt aus heissem Weingeist in glänzenden Schuppen, die in Wasser unlöslich sind, bei etwa 137° schmelzen, bei 110° zu einer körnigen Masse erstarren und beim Kochen mit Salpetersäure in eine neue (ziemlich leicht in Aether, schwer in Alkohol lösliche) Nitroverbindung übergehen, die sich beim Erkalten der Flüssigkeit pulverförmig abscheidet.

Benzil, $\mathrm{C_{14}H_{10}O_2}$ (Laurent, Ann. 17, 91. Liebig, Ann. 25, 25. Zinin, Ann. 34, 188). — Chlorgas wird in geschmolzenes Benzoin geleitet oder 1 Th. Benzoin mit 2 Th. Salpetersäure gelinde erwärmt und in beiden Fällen das Product aus Weingeist umkrystallisirt. — Schwach gelbliche, sechsseitige Säulen, die geruch- und geschmacklos sind, sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist und Aether lösen, nach dem Schmelzen bei 90° bis 92° zu einer faserigen Masse erstarren und ohne Zersetzung verdampfen. — Beim Kochen mit Eisenfeile und Essigsäure entsteht Benzoin (Zinin, Ann. 119, 177). — Kochende Salpetersäure lässt das Benzil unverändert, ebenso auch heisse wässrige Kalilauge; beim Kochen mit weingeistigem Kali entsteht Benzilsäure. — Die weingeistige Benzillösung setzt beim Vermischen mit Ammoniak Azobenzil ab und zugleich bildet sich Benzoesäure-Aethyläther:

$$2\,\mathrm{C_{14}H_{10}O_2} + \mathrm{C_2H_6O} + \mathrm{NH_3} = \underset{\text{Azobenzil.}}{\mathrm{C_{21}H_{15}NO}} + \underset{\text{Benzoesäure-Aethyläther.}}{\mathrm{C_9H_{10}O_2}}.$$

Sättigt man die warme, weingeistige Benzillösung mit Ammoniakgas, so entstehen verschiedene Producte: Imabenzil, Benzilamid, Benzilam und ein in Weingeist leicht lösliches Oel. Schwefelwasserstoff erzeugt unter Schwefelabscheidung ein nach Knoblauch riechendes Oel, das auch bei der Destillation des Benzils mit weingeistigem Schwefelammonium sich bildet. — In Benzoylchlorür löst es sich ohne eine neue Verbindung zu bilden.

Beim Erhitzen des Benzils mit Phosphorchlorid bis zum Schmelzen entstehen Phosphoroxychlorid und Chlorbenzil, $C_{14}H_{10}OCl_2$. Das Phosphoroxychlorid wird mit Wasser zersetzt und das sich abscheidende Chlorbenzil in Aether gelöst, woraus es beim langsamen Verdunsten in farblosen, dicken, rhombischen Prismen, beim Erkalten der heissen Lösung in rhombischen Tafeln anschiesst; in Alkohol ist es schwieriger, in Wasser nicht löslich. Es schmilzt bei 71°, erstarrt wieder bei 65° zu grossen rhombischen Tafeln und zersetzt sich bei der Destillation. Beim Kochen mit Salpetersäure oder einer alkoholischen Lösung von salpetersaurem Silber wird Benzil gebildet, beim Kochen mit weingeistigem Kali entsteht Zersetzung nach der Gleichung:

$$C_{14}H_{10}OCl_2 + 2H_2O = \underset{\text{Benzoesäure.}}{C_7H_6O_2} + \underset{\text{Bittermandelöl.}}{C_7H_6O} + 2HCl;$$

wässriges Ammoniak ist ohne Einwirkung, weingeistiges bringt eine complicirte Zersetzung hervor (Zinin, Ann. 119, 177).

Mit Blausäure vereinigt sich das Benzil zu einer in weissen glänzenden Tafeln krystallisirenden Verbindung von der Zusammensetzung $C_{14}H_{10}O_2, 2CNH$, wenn man zu einer heissen weingeistigen Lösung desselben eine ungefähr gleiche Menge fast wasserfreier Blausäure fügt. — Diese Verbindung schmilzt und zersetzt sich beim Erwärmen und hinterlässt Benzil, welches sich auch beim Erwärmen mit Salpetersäure oder Ammoniak abscheidet; die weingeistige Lösung giebt mit salpetersaurem Silber einen Niederschlag von Cyansilber und beim Erwärmen mit Quecksilberoxyd metallisches Quecksilber und Benzoesäure-Aethyläther:

$$C_{14}H_{10}O_2 + 2C_2H_6O + O = \underset{\text{Benzoesäure-Aethyläther.}}{2C_9H_{10}O_2} + H_2O.$$

Hydrobenzil, $C_{14}H_{12}O$ (Zinin l. c.). — Entsteht neben anderen Verbindungen aus Benzil und Schwefelammonium und krystallisirt in linsenförmigen Krystallen, die nach Bittermandelöl riechen, bei 47° schmelzen, unzersetzt destilliren, sich leicht in Weingeist und Aether, nicht in Wasser lösen, nicht von wässrigem und wahrscheinlich auch von weingeistigem Kali beim Kochen nicht verändert und von Chlorgas wenig angegriffen werden.

Benzilsäure, $C_{14}H_{12}O_3$ (Liebig, Ann. 25, 25. Zinin, Ann. 31, 129). — Zu Benzoin oder Benzil wird so lange heisses, weingeistiges Kali gefügt, als dadurch noch blaue Färbung hervorgebracht wird, darauf der Weingeist verdunstet und nach dem Vermischen mit kochendem Wasser überschüssige Salzsäure hinzugefügt; die vom Harz oder Oel filtrirte Flüssigkeit wird beim Erkalten milchig und setzt Benzilsäure ab. — Harte, glänzende, geruchlose Nadeln, die bei 120° schmelzen, in höherer Temperatur violettrothe Dämpfe entwickeln und ein braunes, unverändert destillirbares Oel liefern und sich leicht in Weingeist, Aether und heissem Wasser lösen. Die Benzilsäure löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe, welche beim Verdünnen mit Wasser verschwindet. Benzilsaures Kalium liefert bei der Destillation ein farbloses, dem Naphtalin ähnlich riechendes Oel. — Die Benzilsäure ist einbasisch. — Das Kaliumsalz, $C_{14}H_{11}KO_3$, schiesst in leicht löslichen und bei 200° schmelzen-

den durchsichtigen Krystallen an. — Das Bleisalz, $C_{14}H_{11}PbO_3$, und Silbersalz, $C_{14}H_{11}AgO_3$, sind weisse Niederschläge, die sich in kochendem Wasser etwas lösen.

Benzilchlorür, $C_{14}H_{11}O_2,Cl$ (Cahours, Ann. 70, 46). — Phosphorchlorid und Benzilsäure werden mit einander destillirt und das über 250° Siedende mit kaltem Wasser gewaschen und rectificirt. Schwere, farblose, stark riechende, bei ungefähr 270° siedende Flüssigkeit, die an feuchter Luft sich bald in Benzilsäure und Salzsäure zersetzt.

Benzoinam, $C_{28}H_{24}N_2O$(?) (Laurent, Journ. f. prakt. Chem. 36, 5). — Das Gemenge verschiedener Verbindungen, welches sich beim Stehen des Benzoins mit weingeistigem Ammoniak bildet, wird mit Weingeist gekocht, das darin Unlösliche mit weingeistigem Kali gekocht und das hierin auch unlösliche Benzoinam in salzsäurehaltigem Weingeist gelöst, aus welcher Lösung es durch Ammoniak wieder abgeschieden wird. — Weisse, mikroskopische Nadeln, die sich in concentrirter Schwefelsäure mit röthlicher Farbe lösen und von Wasser wieder in gelben Flocken gefällt werden.

Benzoinamid, $C_{42}H_{36}N_4$(?) (Laurent, Centralbl. 1838, 295). — Benzoin lässt man mit wässrigem Ammoniak acht Wochen in Berührung, entzieht dem gebildeten weissen Pulver mit kochendem Weingeist unverändertes Benzoin und krystallisirt den Rückstand aus kochendem Aether um. — Weisse, seideglänzende, feine, mikroskopische Nadeln, die nach dem Schmelzen faserig erstarren und sich unzersetzt verflüchtigen lassen.

Azobenzil, $C_{21}H_{15}NO$ oder $C_{42}H_{30}N_2O_2$ (Zinin, Ann. 34, 190. Laurent, Journ. f. prakt. Chem. 35, 466). — Eine nicht zu concentrirte, weingeistige Benzillösung lässt man mit Ammoniak vermischt bei 70° zehn Stunden stehen und krystallisirt den Niederschlag aus Weingeist um:

$$\underset{\text{Benzil.}}{3\,C_{14}H_{10}O_2} + 2\,NH_3 = \underset{\text{Azobenzil.}}{C_{42}H_{30}N_2O} + 3\,H_2O.$$

Weisse, irisirende, dünne Nadeln und Blätter, die sich kaum in Wasser, Kali und Ammoniak lösen, dagegen von den weingeistigen Lösungen der Alkalien und Salzsäure leicht aufgenommen werden und unverändert herauskrystallisiren.

Imabenzil, $C_{14}H_{11}NO$ (Laurent, Journ. f. prakt. Chem. 27, 312; 35, 463). — Durch eine warme Lösung des Benzils in absolutem Weingeist leitet man trocknes Ammoniak und erhitzt nach 24 Stunden die Flüssigkeit mit dem Bodensatz zum Kochen; das heisse Filtrat setzt beim Erkalten feine Nadeln von Benzilim ab, während auf dem Filter mit Aether zu waschendes Imabenzil bleibt:

$$C_{14}H_{10}O_2 + NH_3 = C_{14}H_{11}NO + H_2O.$$

Es ist ein weisses Pulver, das aus kochendem Aetherweingeist in mikroskopischen Nadeln anschiesst, bei 140° schmilzt und beim Erkalten anfangs weich bleibt, später nicht krystallinisch erstarrt, bei der Destillation ohne Hinterlassung von Kohle zersetzt wird, sich fast nicht in Aether und Weingeist löst und von kochender weingeistiger Salzsäure nicht verändert wird. — In gelinde erwärmter, concentrirter Schwefelsäure löst sich das Imabenzil und Wasser fällt Benzilam; auch kochendes, weingeistiges Kali löst es und Wasser fällt aus der Lösung Benzilim.

Benzilim, $C_{14}H_{11}NO$(?) (Laurent, Journ. f. prakt. Chem. 35). Bereitung siehe Imabenzil. — Weisse, seideglänzende, sehr feine Nadeln, welche bei 130° schmelzen und beim Erkalten erst gummiartig, dann fest werden ohne zu krystallisiren, sich wenig in Weingeist und Aether lösen. — Es destillirt scheinbar ohne Zersetzung, aber das Destillat ist leicht löslich in Aether und krystallisirt daraus in Nadeln; gegen Salzsäure und concentrirte Schwefelsäure verhält es sich wie das Imabenzil.

Benzilam, $C_{14}H_9N$ (Laurent, Journ. f. prakt. Chem. 35). — Es entsteht bei Einwirkung des Ammoniaks auf Benzil:

$$C_{14}H_{10}O_2 + NH_3 = C_{14}H_9N + 2H_2O,$$

oder beim Lösen der vorhergehenden Verbindungen in concentrirter Schwefelsäure. Der aus dieser Lösung durch Wasser gewonnene, anfangs ölförmige, dann erstarrende Niederschlag wird nach dem Waschen mit Wasser aus Aetherweingeist umkrystallisirt. — Aus Weingeist krystallisirt es in langen Nadeln, aus Aether in kurzen dicken Säulen, welche bei 105° schmelzen und nach vollständigem Schmelzen beim Erkalten nur langsam unkrystallinisch erstarren, bei gelindem Erwärmen dann aber krystallinisch werden. Sie lösen sich leicht in Weingeist und Aether und werden von kochendem, weingeistigem Kali nicht zersetzt.

§. 454. Cuminaldehyd, Cuminol, $C_{10}H_{12}O$. — Es findet sich zugleich mit dem Cymol ($C_{10}H_{14}$) im Römisch-Kümmelöl (flüchtiges Oel aus dem Samen von Cuminum Cyminum), in welchem es zuerst von Gerhardt und Cahours 1841 (Ann. 38, 67) entdeckt wurde, und in Begleitung desselben Kohlenwasserstoffs im flüchtigen Oel des Wasserschierlingsamens (Cicuta virosa. — Trapp, Ann. 108, 386). — Man theilt das Römisch-Kümmelöl durch Destillation in einen unter 190° und einen über 190° siedenden Theil, schüttelt letzteren mit einer concentrirten Lösung von saurem, schwefligsaurem Natrium, presst die nach 24 Stunden abgeschiedene Krystallmasse zwischen Papier und zerlegt sie durch Destillation mit Sodalösung (Bertagnini, Ann. 85, 278. Kraut, Ann. 92, 66). — Farbloses, stark nach Kümmel riechendes und brennend und scharf schmeckendes Oel, das bei 236°,6 siedet und bei 0° das spec. Gew. 0,9832 besitzt. Das Cuminol ist unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist und Aether.

Oxydirende Substanzen verwandeln das Cuminol leicht in Cuminsäure. Diese Säure entsteht schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft; beim Erwärmen mit saurem, chromsaurem Kalium und Schwefelsäure (bei längerer Einwirkung entsteht Insolinsäure); beim sehr langsamen Vermischen mit rauchender Salpetersäure, während beim Kochen mit verdünnterer Säure viel Harz und Nitrocuminsäure sich bildet; bei Einwirkung des feuchten Chlors und beim Schmelzen mit Kalihydrat. Wässrige oder rascher weingeistige Kalilösung zerlegen das Cuminol in Cuminsäure und Cuminalkohol. Kalium entwickelt aus dem Cuminol bei gelindem Erwärmen Wasserstoff und bildet gallertartiges Cuminolkalium, das durch Wasser in Kalihydrat und Cuminol zerlegt wird und sich an feuchter Luft in cuminsaures Kalium ver-

wandelt. — Bei der Destillation mit Phosphorchlorid entsteht Chlorcumol. Chlor und Brom bilden Substitutionsproducte. — Concentrirte Schwefelsäure löst in der Kälte das Cuminol mit rother Farbe und Wasser fällt aus der Lösung einen braunen Theer. — Nach Cahours (Compt. rend. 25, 459) verwandelt Schwefelammonium das Cuminol in weingeistiger Lösung in $\text{Є}_{10}H_{12}S$. Eine dem Hydrobenzamid entsprechende Verbindung wollen Gerhardt und Cahours durch Einwirkung des trocknen Ammoniaks gewonnen haben, Sieveking (Ann. 106, 257) konnte auf diese Weise und auch mit wässrigem und weingeistigem Ammoniak die Verbindung nicht darstellen. Mit Cyankalium konnten Gerhardt und Cahours nur einmal ein dem Benzoin homologes Product erhalten.

Chlorcumol, $\left.\begin{matrix}\text{Є}_{10}\overset{\prime\prime}{H}_{12}\\ Cl_2\end{matrix}\right\}$. — Von Cahours 1848 (Ann. 70, 44) entdeckt. — Zu 5 Th. Phosphorchlorid, die sich in einer tubulirten Retorte befinden, lässt man nach und nach 2 Th. Cuminol fliessen, erhitzt nach beendigter Einwirkung auf 150°, vermischt den Rückstand mit Wasser und unterwirft das sich abscheidende Chlorcumol nach dem Entwässern der Destillation (Sieveking). — Es stellte eine wasserhelle Flüssigkeit dar, die schwerer als Wasser ist, zwischen 255° und 260° unter theilweiser Zersetzung siedet und reizend, nicht unangenehm riecht. — Von wässrigem Kali scheint es nicht zersetzt zu werden, beim Erhitzen mit weingeistigem Ammoniak zerlegt es sich in Salmiak und ein dickes, gelbes Oel, mit frisch gefälltem Silberoxyd bildet es Chlorsilber und Cumol. Beim Erhitzen mit Natriumalkoholat wird Chlornatrium und ein zwischen 170° bis 238° siedendes Oel erhalten, das sich gegen saure schwefligsaure Alkalien wie Cuminol verhält.

Essigsäure-Cumoläther, $\left.\begin{matrix}\text{Є}_{10}\overset{\prime\prime}{H}_{12}\\ (\text{Є}_2H_3\Theta)_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$. — Chlorcumol wird mit überschüssigem essigsaurem Silber gelinde erwärmt, das Product mit Aether ausgezogen, der beim Verdunsten des Aethers bleibende Rückstand mit einer Sodalösung gewaschen und wieder in Aether aufgenommen, welcher bei freiwilligem Verdunsten den Essigsäure-Cumoläther theils als Oel, theils in gypsähnlichen Zwillingskrystallen abscheidet. — Diese schmelzen in gelinder Wärme und verbreiten bei stärkerem Erhitzen einen heftigen Geruch nach Essigsäure und Cuminol (Sieveking).

Benzoesäure-Cumoläther, $\left.\begin{matrix}\text{Є}_{10}\overset{\prime\prime}{H}_{12}\\ (\text{Є}_7H_5\Theta)_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$. — Er wird aus benzoesaurem Silber und Chlorcuminol dargestellt und krystallisirt in glänzenden Nadeln, die bei 88° schmelzen und sich nicht unzersetzt verflüchtigen; sie werden von Ammoniak und concentrirtem Barytwasser nicht zersetzt, liefern aber bei der Destillation mit Kali Cuminol und benzoesaures Kalium (Tüttscheff, Ann. 109, 368).

Cumolschwefligsaure Salze. — Sie sind 1853 von Bertagnini (Ann. 85, 275) durch Vermischen des Cuminols mit sauren, schwefligsauren Alkalien dargestellt. — Das Ammoniumsalz krystalli-

sirt aus Weingeist in schönen, zusammengewachsenen Nadeln. — Das Kaliumsalz krystallisirt in glänzenden Blättchen. — Das Natriumsalz,

$$\left.\begin{matrix} \overset{\prime\prime}{S}\Theta \\ (\Theta_{10}H_{11})Na \end{matrix}\right\} \Theta_2 + 2H_2\Theta,$$

bildet glänzende Nadeln, die sich mit der Zeit an der Luft gelb färben.

Chlorcuminol, $\Theta_{10}H_{11}Cl\Theta$ (Gerhardt und Cahours l. c.). — Das Cuminol verhält sich gegen trocknes Chlor nicht dem Bittermandelöl analog, es liefert nicht das Chlorid der Cuminsäure, $\left.\begin{matrix} \Theta_{10}H_{11}\Theta \\ Cl \end{matrix}\right\}$, sondern ein Substitutionsproduct, $\left.\begin{matrix} \Theta_{10}H_{10}Cl\Theta \\ H \end{matrix}\right\}$. — Trocknes Cuminol wird im Tageslicht vollständig mit trocknem Chlor gesättigt und der Ueberschuss dieses Gases und Salzsäure mittelst Kohlensäure ausgetrieben. — Gelbliche, stark riechende Flüssigkeit, die sich bei der Destillation zersetzt, sich an feuchter Luft langsam, mit kochender Kalilauge in einigen Augenblicken in Salzsäure und Cuminsäure zerlegt und mit trocknem Ammoniakgas Salmiak und ein noch Chlor enthaltendes Oel bildet. Mit absolutem Weingeist entsteht jedoch kein Cuminsäureäther.

Bromcuminol, $\Theta_{10}H_{11}Br\Theta$ (Gerhardt und Cahours). — Schweres Oel, mit Wasser in Cuminsäure und Bromwasserstoffsäure zerfallend.

Cumyl, $\Theta_{20}H_{22}\Theta_2$ (Chiozza, Ann. 84, 102). — Diese Verbindung entsteht aus Cuminolkalium und Cumylchlorür und besitzt vielleicht die rationelle Formel $\left.\begin{matrix} \Theta_{10}\overset{\prime}{H}_{11}\Theta \\ \Theta_{10}\overset{\prime}{H}_{11} \end{matrix}\right\}\Theta$; (hergeleitet aus der rationellen Formel $\left.\begin{matrix} \Theta_{10}H_{11} \\ H \end{matrix}\right\}\Theta$ des Cuminols). — Aequivalente Mengen Cuminolkalium und Cumylchlorür erhitzt man gelinde, wäscht mit schwacher Kalilauge, schüttelt mit Aether und verdunstet die entwässerte ätherische Lösung. — Dickflüssiges, bei — 18° zur klaren, nicht krystallinischen Masse erstarrendes Oel, das in der Wärme nach Geranien riecht, sich über 300° zersetzt, kaum in kaltem, leicht in kochendem Weingeist löslich ist und bei gelindem Erwärmen mit festem Aetzkali oder weingeistigem Kali in Cuminol und cuminsaures Kalium zerfällt.

§. 455. Von den Acetonen der aromatischen Säuren sind bis jetzt nur einige des Benzoyls dargestellt:

Das Benzophenon, welches sich zur Benzoesäure wie das gewöhnliche Aceton zur Essigsäure verhält, dann das Benzoylmethylür, bei der Destillation eines benzoesauren Salzes mit einem essigsauren sich bildend, und das Benzoyläthylür, welches aus Chlorbenzoyl und Zinkäthyl erhalten wird.

Benzophenon (Aceton der Benzoesäure), $\left.\begin{matrix} \Theta_7H_5\Theta \\ \Theta_6H_5 \end{matrix}\right\}$. — Es wurde 1834 von Peligot (Ann. 12, 39) entdeckt und später namentlich von Chancel (Ann. 72, 279; 80, 285) untersucht. — In einer eisernen

Quecksilberflasche erhitzt man vollkommen getrocknetes benzoesaures Calcium, welches mit $^{1}/_{10}$ seines Gewichts Aetzkalk gemischt ist, rectificirt das Destillat mit eingesenktem Thermometer, wobei zuerst Benzol, dann zwischen 315° und 325° Benzophenon übergeht; letzteres erstarrt nach einiger Zeit krystallinisch und wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Weingeist und Aether gereinigt. — Das Benzophenon krystallisirt in farblosen rhombischen Prismen, schmilzt bei 46°, siedet bei 315°, riecht angenehm dem Benzoeäther ähnlich, löst sich nicht in Wasser, ziemlich leicht in Weingeist und sehr leicht in Aether. Schwefelsäure und Salpetersäure lösen es in der Kälte, Wasser scheidet es unverändert wieder ab, rauchende Salpetersäure verwandelt es in der Wärme in Binitrobenzophenon. Mit Natronkalk auf 260° erhitzt zerlegt sich das Benzophenon in Benzol und Benzoesäure:

$$C_{13}H_{10}O + H_2O = C_7H_6O_2 + C_6H_6.$$

Das Binitrobenzophenon, $C_{13}H_8(NO_2)_2O$, welches sich bei Behandlung des Benzophenons mit rauchender Salpetersäure als Oel abscheidet, fällt aus der ätherischen Lösung als schwach gelbes, krystallinisches Pulver nieder; von Schwefelammonium wird es in Flavin verwandelt.

Flavin, $C_{13}H_{12}N_2O \left(\left.\begin{matrix} C_{13}H_8O \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2\right)$ (Chancel und Laurent, Ann. 72, 281). — Binitrobenzophenon wird in der Aetherweingeistlösung mit Schwefelammonium behandelt, das gebildete Flavin in Salzsäure gelöst und mit Ammoniak wieder gefällt. — Das Flavin bildet schöne farblose oder schwach gelbliche Nadeln, löst sich in Weingeist und Aether, nicht in Wasser und liefert mit Kali erhitzt ein basisch reagirendes Oel. — Salzsaures Flavin krystallisirt in langen Blättern, die sich leicht in Wasser lösen und bei der Destillation zersetzen. Platinchlorid bringt in der Lösung einen gelben, pulverigen Niederschlag hervor: $C_{13}H_{12}N_2O, 2HCl, 2PtCl_2$ (bei 150° getrocknet).

Benzoylmethylür, $\left.\begin{matrix} C_7H_5O \\ CH_3 \end{matrix}\right\}$ (Friedel, Ann. 108, 123). — Ein Gemenge gleicher Aequivalente benzoesauren und essigsauren Calciums wird destillirt und aus dem Destillat durch fractionirte Destillation das Benzoylmethylür abgeschieden. — Fast farblose, dem Bittermandelöl ähnlich riechende Flüssigkeit, die bei + 14° zu grossen Krystallblättern erstarrt, bei 198° siedet und bei + 15° das spec. Gew. 1,032 besitzt.

Benzoyläthylür, $\left.\begin{matrix} C_7H_5O \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\}$. — Diese Verbindung ist von Freund (Ann. 118, 20) und Kalle (Ann. 119, 165) nach einer von ihnen entdeckten Methode zur Darstellung der Acetone erhalten. Sie besteht darin, dass man die Zinkverbindungen der Alkoholradicale (§. 103) mit den Chlorüren der Säuren zusammenbringt:

$$\underset{\text{Zinkäthyl.}}{\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\}(Zn''_2)} + 2\underset{\text{Benzoylchlorür.}}{\left.\begin{matrix} C_7H_5O \\ Cl \end{matrix}\right\}} = 2\underset{\text{Benzoyläthylür.}}{\left.\begin{matrix} C_7H_5O \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Zinkchlorür.}}{2ZnCl.}$$

Man vermischt ätherische Lösungen von Benzoylchlorür und Zinkäthyl, entfernt nach beendigter Einwirkung den Aether im Wasserbade, vermischt mit

Wasser und destillirt das gefällte unreine Benzoyläthylür mit Wasserdämpfen über. — Es ist ein farbloses, stark lichtbrechendes, nach Benzoeäther riechendes Liquidum, das bei 210° siedet und sich nicht mit sauren schwefligsauren Alkalien vereinigt.

Alanine.

§. 456.

	Formel und Gewicht eines Moleculs.
Benzalanin (Benzaminsäure) . . .	$C_7H_7NO_2$ 137
Tolalanin (Tolaminsäure)	$C_8H_9NO_2$ 151
Cumalanin (Cuminaminsäure) . .	$C_{10}H_{13}NO_2$ 179

Man hat diese Verbindungen auch Aminsäuren und Amidosäuren genannt, weil aber der erste Name Veranlassung geben könnte, sie den Aminsäuren der zweibasischen entsprechend zu halten, der zweite sie den Substitutionsproducten zuweisen würde, so ist hier der Name „Alanine" gewählt, weil es die den Alaninen der Fettsäuren correspondirenden Verbindungen sind.

Die Benzaminsäure ist nicht die Aminsäure der Benzoesäure, weil überhaupt die einbasischen Säuren keine Aminsäuren bilden können, weil ihr einatomiges Radical nicht die beiden Typen $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ und $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$ zusammenhalten kann. — Die Benzaminsäure sehen wir auch nicht als Amidobenzoesäure, $\left.\begin{matrix}C_7H_4(NH_2)\\H\end{matrix}\right\}O$, an, weil es nicht nothwendig ist, die Atomgruppe NH_2 als eine solche anzunehmen, die, wie z. B. NO_2, den Wasserstoff substituirt; vielmehr lassen sich die Eigenschaften der sogenannten Amidoverbindungen viel besser erklären, wenn man sie auf einen anderen Typus bezieht, als die Verbindung, aus welcher sie entstanden sind. Z. B. $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\NO_2\end{matrix}\right\}$, vom Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$ abgeleitet, wird von Schwefelammonium in Anilin verwandelt, das wir aber nicht wieder auf denselben Typus beziehen und $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\NH_2\end{matrix}\right\}$ schreiben, sondern dafür den anderen Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ wählen und ihm die Formel $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ geben.

Cahours (Ann. 103, 87; 107, 147; 109, 10) hat zuerst diese Verbindungen für die analogen des Glycocolls, Alanins u. s. w. erklärt; wie letztere sich zu Essigsäure, Propionsäure u. s. w. verhalten, so verhalten sich Benzalanin, Tolalanin und Cumalanin zu Benzoesäure, Toluylsäure und Cuminsäure: Sie besitzen denselben süssen Geschmack, verbinden sich ebenfalls mit Säuren und bilden mit den Metallen Salze,

zerlegen sich auch in Kohlensäure und eine Amidbasis in höherer Temperatur, lassen sich durch salpetrige Säuren in (der Milchsäure entsprechende) Säuren zerlegen und entstehen auf ganz ähnliche Weise.

Wie aus Chloressigsäure bei Einwirkung des Ammoniaks das Glycocoll entsteht:

$$\left.\begin{array}{r}\left.\begin{array}{r}\mathrm{CH_2Cl}\\\mathrm{CO}\end{array}\right\}\\\mathrm{H}\end{array}\right\}\mathrm{O} + \mathrm{NH_3} = \begin{array}{l}\left.\begin{array}{r}\mathrm{H}\\\mathrm{H}\\\mathrm{CH_2}\end{array}\right\}\mathrm{N}\\\left.\begin{array}{r}\mathrm{CO}\\\mathrm{H}\end{array}\right\}\mathrm{O}\end{array} + \mathrm{HCl},$$

Chloressigsäure. Glycocoll.

so bildet sich aus der Nitrobenzoesäure mit Schwefelammonium oder Eisenfeile und Essigsäure das Benzalanin:

$$\left.\begin{array}{r}\left.\begin{array}{r}\mathrm{C_6H_4(NO_2)}\\\mathrm{CO}\end{array}\right\}\\\mathrm{H}\end{array}\right\}\mathrm{O} + 6\,\mathrm{H} = \begin{array}{l}\left.\begin{array}{r}\mathrm{H}\\\mathrm{H}\\\mathrm{C_6H_4}\end{array}\right\}\mathrm{N}\\\left.\begin{array}{r}\mathrm{CO}\\\mathrm{H}\end{array}\right\}\mathrm{O}\end{array} + 2\,\mathrm{H_2O}.$$

Nitrobenzoesäure. Benzalanin.

Die in §. 159 gegebenen rationellen Formeln müssen daher auch für diese Alanine angenommen werden:

$$\begin{array}{l}\left.\begin{array}{r}\mathrm{H}\\\mathrm{H}\\\mathrm{C_6H_4}\end{array}\right\}\mathrm{N}\\\left.\begin{array}{r}\mathrm{CO}\\\mathrm{H}\end{array}\right\}\mathrm{O}\end{array},\quad \begin{array}{l}\left.\begin{array}{r}\mathrm{H}\\\mathrm{H}\\\mathrm{C_7H_6}\end{array}\right\}\mathrm{N}\\\left.\begin{array}{r}\mathrm{CO}\\\mathrm{H}\end{array}\right\}\mathrm{O}\end{array},\quad \begin{array}{l}\left.\begin{array}{r}\mathrm{H}\\\mathrm{H}\\\mathrm{C_9H_{10}}\end{array}\right\}\mathrm{N}\\\left.\begin{array}{r}\mathrm{CO}\\\mathrm{H}\end{array}\right\}\mathrm{O}\end{array}.$$

Benzalanin. Tolalanin. Cumalanin.

Die Verbindungen mit Basen und Säuren erhalten die Formeln:

$$\begin{array}{l}\left.\begin{array}{r}\mathrm{H}\\\mathrm{H}\\\mathrm{C_6H_4}\end{array}\right\}\mathrm{N}\\\left.\begin{array}{r}\mathrm{CO}\\\mathrm{Ba}\end{array}\right\}\mathrm{O}\end{array},\quad \begin{array}{l}\left.\begin{array}{r}\mathrm{H}\\\mathrm{H}\\\mathrm{C_6H_4}\end{array}\right\}\mathrm{N,HCl}\\\left.\begin{array}{r}\mathrm{CO}\\\mathrm{H}\end{array}\right\}\mathrm{O}\end{array}.$$

Bariumverbindung des Benzalanins. Salzsaures Benzalanin.

Die Aether der Nitrosäuren werden durch Einwirkung reducirender Substanzen in die Methyl-, Aethyl- u. s. w. Verbindungen der Alanine übergeführt:

$$\left.\begin{array}{r}\left.\begin{array}{r}\mathrm{C_6H_4(NO_2)}\\\mathrm{CO}\end{array}\right\}\\\mathrm{C_2H_5}\end{array}\right\}\mathrm{O} + 6\,\mathrm{H} = \begin{array}{l}\left.\begin{array}{r}\mathrm{H}\\\mathrm{H}\\\mathrm{C_6H_4}\end{array}\right\}\mathrm{N}\\\left.\begin{array}{r}\mathrm{CO}\\\mathrm{C_2H_5}\end{array}\right\}\mathrm{O}\end{array} + 2\,\mathrm{H_2O},$$

Nitrobenzoesäure-Aethyläther. Aethyl-Benzalanin.

welche sich noch mit Säuren, aber nicht mehr mit Metallen verbinden:

$$\left.\begin{matrix}H\\H\\C_6H_4\end{matrix}\right\}N,HCl \quad \left.\begin{matrix}CO\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$$

Salzsaures Aethyl-Benzalanin.

(Die Methyl-, Aethyl- u. s. w. Verbindungen der Alanine in der Gruppe der fetten Säuren sind noch unbekannt.)

Mit Ammoniak zersetzen sich diese Verbindungen unter Bildung eigenthümlicher Amide:

$$\left.\begin{matrix}H\\H\\C_6\overset{\prime\prime}{H_4}\end{matrix}\right\}N \atop \left.\begin{matrix}C\overset{\prime\prime}{O}\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + NH_3 = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}N \atop {\left.\begin{matrix}C_6H_4\\CO\end{matrix}\right\} \atop \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}N} \qquad \left[\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N\\\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\\\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N\end{matrix}\right] + C_2H_5O.$$

Aethyl-Benzalanin. Benzalanin-amid. Typus.

Erhitzt man die Alanine mit Aetzkali auf 300°, so tritt Zerlegung in Kohlensäure und eine Amidbasis ein:

$$\left.\begin{matrix}H\\H\\C_6H_4\end{matrix}\right\}N \atop \left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O = CO_2 + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N.$$

Benzalanin. Anilin.

Mit Braunstein und Schwefelsäure oder mit übermangansaurem Kalium oder mit Chlor in heisser wässriger Lösung behandelt entsteht aus ihnen wieder die aromatische Säure mit gleicher Anzahl Kohlenstoffatomen.

Salpetrige Säure verwandelt sie in Säuren, die zu den aromatischen Säuren in dem Verhältniss stehen, wie die Milchsäure zur Propionsäure:

$$\left.\begin{matrix}H\\H\\C_6H_4\end{matrix}\right\}N \atop \left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O + NHO_2 = \left.\begin{matrix}H\\C_6H_4\end{matrix}\right\}O \atop \left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O + 2N + H_2O.$$

Benzalanin. Benzlactinsäure, Oxybenzoesäure.

$$C_3H_6O_2 : C_3H_6O_3 = C_7H_6O_2 : C_7H_6O_3.$$

Propionsäure. Milchsäure. Benzoesäure. Benzlactinsäure.

Wie man aus der Silberverbindung des Glycocolls durch Benzoylchlorür die Hippursäure darstellen kann, so liefern die Silberverbindungen dieser Alanine mit Benzoylchlorür analoge Verbindungen:

$$\left.\begin{array}{r}H\\H\\C_6H_4\end{array}\right\}N \atop \left.\begin{array}{r}CO\\H\end{array}\right\}O \; + \; \left.\begin{array}{r}C_7H_5O\\Cl\end{array}\right\} \; = \; \left.\begin{array}{r}H\\C_7H_5O\\C_6H_4\end{array}\right\}N \atop \left.\begin{array}{r}CO\\H\end{array}\right\}O \; + \; HCl.$$

Benzalanin. Benzoyl-chlorür. Benzoyl-Benzalanin.

Acetylchlorid bildet nach derselben Gleichung Acetyl-Benzalanin (Acetoxybenzaminsäure. Foster, Ann. 117, 165), das auch beim Erhitzen des Benzalanins mit Eisessig, sowie der Zinkverbindung des Benzalanins mit 2 Vol. Essigsäure oder äquivalenter Menge des salzsauren Benzalanins und essigsaurem Calcium entsteht und isomer mit der Hippursäure ist.

Mit 2 At. (1 Mol). Cyan vereinigen sich diese Alanine direct zu Verbindungen, die sich noch mit Metallen, aber nicht mehr mit Säuren vereinigen (Griess und Leibius, Ann. 13, 332):

$$\left.\begin{array}{r}H\\H\\C_6H_4\end{array}\right\}N, 2Cy \atop \left.\begin{array}{r}CO\\H\end{array}\right\}O \quad .$$

(Man kann annehmen, dass die beiden freien Verwandtschaftseinheiten des Stickstoffs, wie in der salzsauren Verbindung von HCl, hier durch 2 Cy gebunden werden. Wahrscheinlich können Verbindungen dargestellt werden, die für diese 2 Cy enthalten 2 Br. Vergl. §. 79.)

Die alkoholische Lösung dieser Alanine liefert bei Behandlung mit salpetriger Säure unter gleichzeitiger Bildung von Wasser eigenthümliche Verbindungen, die von Griess (Ann. 113, 334; 17, 1) untersucht sind. Lässt man salpetrige Säure sogleich in grossem Ueberschuss einwirken, indem man in zum Sieden erhitzten und vorher mit salpetriger Säure gesättigten Alkohol eine ebenfalls siedende Lösung des Alanins eingiesst, so wird die Säure oder eine isomerische erhalten, aus welcher das Alanin dargestellt wurde — aus Benzalanin die Salylsäure, aus Anisalanin die Anissäure —, nach der Gleichung:

$$C_7H_7NO_2 + \left.\begin{array}{r}C_2H_5\\NO_2\end{array}\right\} = C_7H_6O_2 + C_2H_4O + H_2O + 2N.$$

Salylsäure.

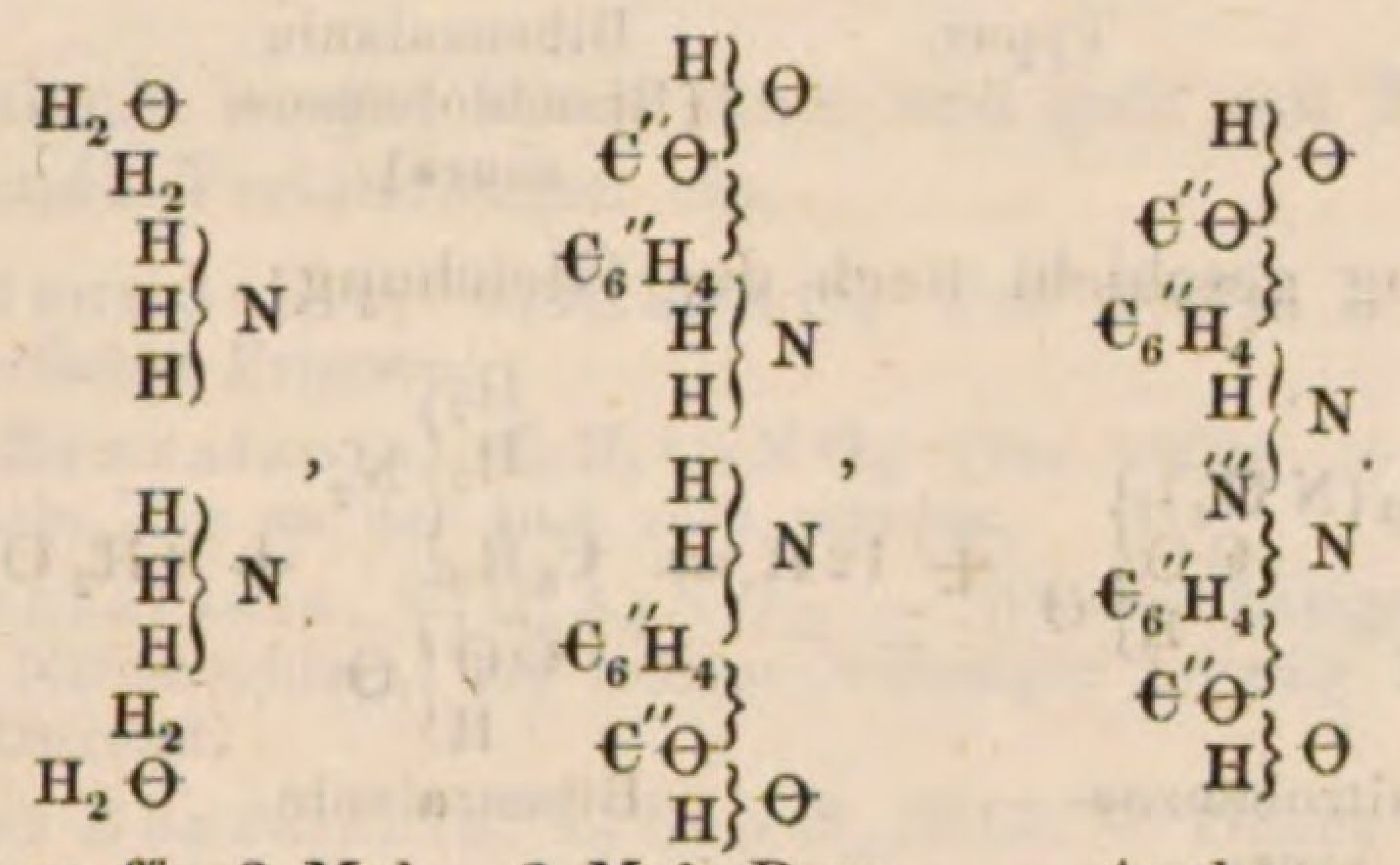
Lässt man aber auf die kalte alkoholische Lösung salpetrige Säure einwirken, so ist die Metamorphose eine andere.

Die aus dem Benzalanin entstehende Verbindung, Azobenzalanin (Diazobenzoe-Amidobenzoesäure von Griess genannt), deren empirische Formel $C_{14}H_{11}N_3O_4$ ist, entsteht nach der Gleichung:

$$2\left(\left.\begin{array}{r}H\\H\\C_6H_4\end{array}\right\}N \atop \left.\begin{array}{r}CO\\H\end{array}\right\}O\right) + NHO_2 = C_{14}H_{11}N_3O_4 + 2H_2O.$$

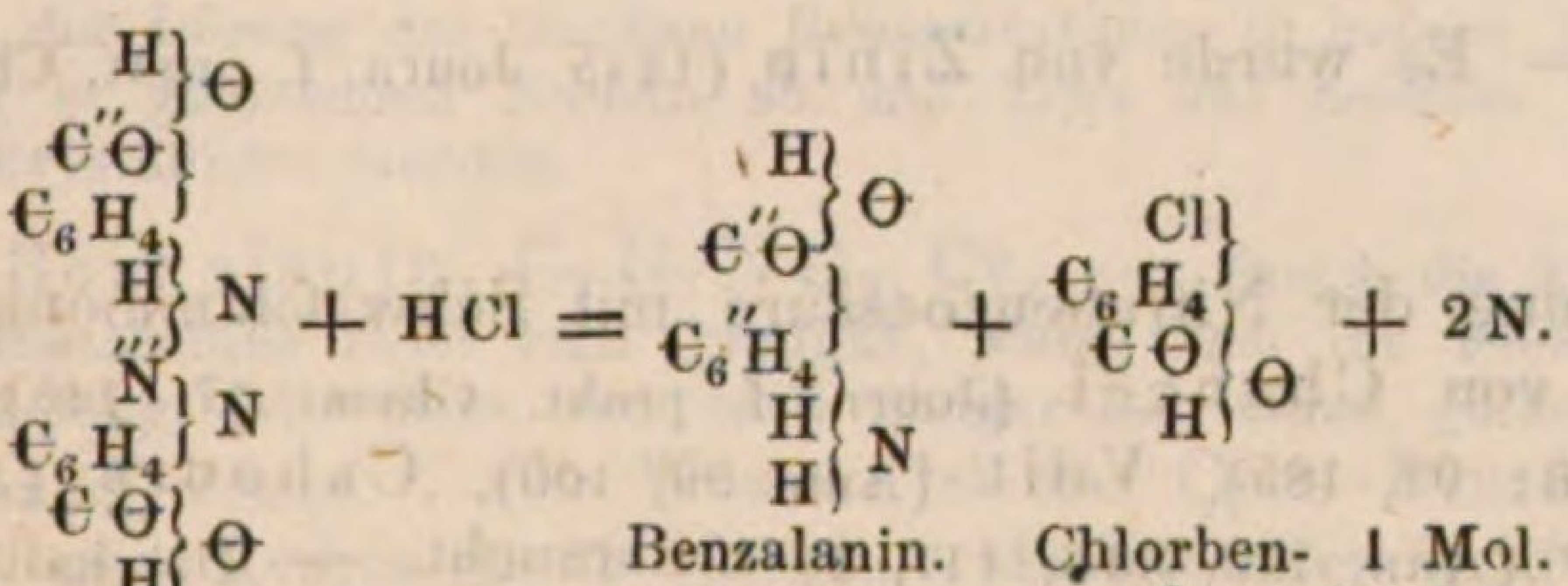
Azobenzalanin.

Es hat hier wechselseitige Zersetzung stattgefunden, indem der Stickstoff die Stelle einer äquivalenten Menge Wasserstoff eingenommen hat. Da aber 1 untheilbares At. N an die Stelle von 3 At. H in zwei Molecüle der Verbindung getreten ist, so müssen diese beiden Molecüle jetzt zu einem einzigen zusammengehalten werden:



Typus für 2 Mol. Benzalanin. 2 Mol. Benzalanin. Azobenzalanin.

Das Azobenzalanin verhält sich wie eine zweibasische Säure, weil sich noch beide At. H vorfinden, welche in den beiden Molecülen Benzalanin durch Metalle ersetzbar sind. Von Salzsäure wird sie unter Stickgasentwickelung in Benzalanin und Chlorbenzoesäure zerlegt:



Benzalanin. Chlorbenzoesäure. 1 Mol. Stickgas.

Beim Erhitzen für sich entwickelt sich 2 N, es bildet sich ein krystallinisches Sublimat von Amidobenzoesäure und es bleibt ein geschmolzener in Wasser unlöslicher, in Alkohol leicht löslicher saurer Rückstand; die Zersetzung erfolgt vielleicht nach der Gleichung:

$$C_{14}H_{11}N_3\Theta_4 = C_7H_7N\Theta_2 + C_7H_4\Theta_2 + N_2.$$

Benzalanin. Benzacrylsäure (?).

Beim Erhitzen mit Natronkalk erhält man nur $^1/_3$ des Stickstoffs als Ammoniak, weil zuerst die Zersetzung nach vorhergehender Gleichung erfolgt und bei stärkerem Erhitzen das Benzalanin vom Natronkalk zerlegt wird.

Den Alaninen schliessen sich andere Verbindungen an, die aus den Binitrosäuren mit Schwefelammonium oder Eisenfeile und Essigsäure dargestellt werden.

Ihre Formel ist:

$$\left.\begin{array}{l}H_2\\H_2\\H_2\end{array}\right\}N_2 \quad \left.\begin{array}{l}H\\H\end{array}\right\} , \quad \left.\begin{array}{l}H\\H\end{array}\right\}\Theta \qquad\qquad \left.\begin{array}{l}H_2\\H_2\\\overset{'''}{C}_6H_3\end{array}\right\}N_2 , \quad \left.\begin{array}{r}\overset{''}{C}\Theta\\H\end{array}\right\}\Theta$$

Typus. Bibenzalanin (Biamidobenzoesäure).

und ihre Bildung geschieht nach der Gleichung:

$$\left.\begin{array}{r}C_6H_3(N\Theta_2)_2\\C\Theta\\H\end{array}\right\}\Theta + 12H = \left.\begin{array}{r}H_2\\H_2\\\overset{'''}{C}_6H_3\end{array}\right\}N_2 \;\; \left.\begin{array}{r}\overset{''}{C}\Theta\\H\end{array}\right\}\Theta + 4H_2\Theta.$$

Binitrobenzoesäure. Bibenzalanin.

Nur das Bibenzalanin ist bis jezt untersucht, welches sich nicht mehr mit Metallen, aber mit Säuren verbindet.

§. 457. Benzalanin, Benzaminsäure, Amidobenzoesäure,

$$\left.\begin{array}{r}H\\H\\C_6H_4\end{array}\right\}N \quad \left.\begin{array}{r}C\Theta\\H\end{array}\right\}\Theta$$

. — Es wurde von Zinin (1845. Journ. f. prakt. Chem. 36, 103) bei Behandlung der Nitrobenzoesäure mit Schwefelammonium entdeckt und später von Chancel (Journ. f. prakt. Chem. 47, 148), Gerland (Ann. 86, 143; 91, 185), Voit (Ann. 99, 100), Cahours (Ann. 109, 12) und Griess (Ann. 113, 334; 117, 1) untersucht. — Die kalte Lösung der Nitrobenzoesäure in überschüssigem wässrigem Ammoniak wird mit Schwefelwasserstoff gesättigt, darauf filtrirt und mit Essigsäure das Filtrat übersättigt; die nach einiger Zeit abgeschiedene Benzaminsäure wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt. — In einer geräumigen Schale übergiesst man ein Gemenge von Nitrobenzoesäure und Eisenfeile mit Essigsäure, verdunstet im Wasserbade, digerirt die gepulverte trockne Masse mit Kalilauge, concentrirt die kalische Lösung und fällt mit Salzsäure die Benzaminsäure (Schiff, Ann. 101, 94). — Aus der unreinen Lösung einer Metallverbindung (Calciumverbindung) des Benzalanins fällt Zinkchlorid die körnige, in Wasser fast unlösliche Zinkverbindung, die mit Vortheil zur Reinigung des Benzalanins angewandt werden kann (Foster, Ann. 117, 166).

Durchsichtige Nadeln oder warzenförmige Krystallmassen, die beim Erhitzen schmelzen, weisse Nebel ausstossen und theilweise unzersetzt sublimiren; beim Erhitzen mit Platinschwamm oder Alkalien zerlegen sie sich in Kohlensäure und Anilin. In kaltem Wasser ist das Benzalanin nicht leicht, in heissem Wasser, Alkohol und Aether reichlich löslich; in wässriger Lösung zersetzt es sich beim Aufbewahren in eine braune harzige Substanz; sein Geschmack ist intensiv süss und säuerlich. Gewöhnliche Salpetersäure lässt es beim Kochen unverändert, rauchende verwandelt es in Pikrinsäure; in wässriger Lö-

sung wird es von salpetriger Säure in Benzlactinsäure und in weingeistiger in Azobenzalanin übergeführt. Beim Kochen mit Wasser und Braunstein oder übermangansaurem Kalium, oder bei Behandlung der heissen wässrigen Lösung mit Chlor entsteht Benzoesäure. Mit concentrirter Schwefelsäure bildet es unter Kohlensäureentwickelung Sulfanilsäure.

Das Benzalanin reagirt stark sauer und geht mit Basen und Säuren krystallisirende Verbindungen ein.

Barium-Benzalanin, $C_7H_6BaNO_2$ (bei 100°). — Leicht lösliche, grosse röthlich gefärbte Prismen.

Calcium-Benzalanin, $C_7H_6CaNO_2$ (bei 100°). — Leicht lösliche, feine weisse Nadeln, die an der Luft roth werden.

Silber-Benzalanin, $C_7H_6AgNO_2$. — Weisser käsiger, bald krystallinisch werdender Niederschlag, aus heisser wässriger Lösung beim Erkalten in Schuppen krystallisirend.

Salzsaures Benzalanin, $C_7H_7NO_2,HCl$. — Dünne farblose Prismen, die aus der Lösung der Benzaminsäure in wenig Salzsäure durch überschüssige concentrirte Salzsäure abgeschieden werden; in reinem Wasser und in Alkohol sind sie ziemlich löslich. Aus der mit Platinchlorid vermischten alkoholischen Lösung setzen sich bei langsamem Verdunsten goldgelbe Nadeln oder braune warzenförmige Krystalle ab, die $C_7H_7NO_2,HCl,PtCl_2$ zusammengesetzt sind.

Salpetersaures Benzalanin, $C_7H_7NO_2,NHO_3$. — Dünne, in Wasser und Weingeist leicht lösliche Blättchen.

Schwefelsaures Benzalanin, $2(C_7H_7NO_2),SH_2O_4 + 2H_2O$. — Setzt sich aus der Lösung der trocknen Benzaminsäure in heisser Schwefelsäure beim Erkalten in glänzenden Nadeln ab und kann aus heissem Wasser oder Weingeist umkrystallisirt werden.

Cyan-Benzalanin, $C_7H_7NO_2,Cy_2$. — Durch die kalt gesättigte Lösung des Benzalanins leitet man Cyangas, wobei sich die Flüssigkeit unter Wärmeentwickelung gelb färbt und nach einiger Zeit einen gelben krystallinischen Niederschlag absetzt. — In Wasser ist das Cyan-Benzalanin nicht, in Weingeist und Aether kaum löslich. Mit Metallen geht es Verbindungen ein. Von starker Salzsäure und von Salpetersäure wird es zersetzt (Griess und Leibius, l. c.).

Aethyl-Benzalanin, $\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}N\\ \left.\begin{matrix}CO\\C_6H_4\end{matrix}\right\}\\ \left.C_2H_5\right\}O\end{matrix}\right.$. — Es wird nach Cahours (l. c. Chancel, Ann. 76, 291) aus dem Nitrobenzoesäure-Aethyläther und Schwefelammonium gewonnen. Man kocht mit Salzsäure und fällt aus der Lösung mit überschüssigem Ammoniak die Aethylverbindung, die nach dem Waschen mit Wasser über Schwefelsäure getrocknet wird. — Farbloses, wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether lösliches Oel; beim Kochen mit Kalilauge wird es in Benzalanin und Alkohol, von wässrigem Ammoniak allmälig in Benzalaninamid verwandelt. Es vereinigt sich nicht mit Alkalien, dagegen mit Säuren. — Die Salzsäureverbindung, $C_7H_6(C_2H_5)NO_2,HCl$, krystallisirt aus heissem Alkohol in schönen Prismen; mit Platinchlorid bildet sie eine in orangefarbenen Nadeln krystallisirende Verbindung, $C_7H_6(C_2H_5)NO_2,HCl,PtCl_2$. — Das Aethyl-Benzalanin vereinigt sich mit Cyan.

Methyl-Benzalanin ist gleichfalls ölförmig und besitzt ähnliche Eigenschaften.

Benzalaninamid, $\left.\begin{matrix}H_2\\C_6H_4\\C\Theta\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\ \\N\end{matrix} + H_2\Theta$. — Von Chancel 1849 (Ann. 72, 276) entdeckt und für Phenylharnstoff gehalten. — Eine Lösung von Nitrobenzamid in kochendem Wasser wird mit Schwefelammonium vermischt, nach 24 Stunden filtrirt, im Wasserbade verdunstet und der Rückstand aus heissem Wasser umkrystallisirt. — In Wasser, Alkohol und Aether lösliche schöne durchsichtige Prismen, von schwach gelblicher Farbe, die bei 72° schmelzen, bei 100° bis 120° das Krystallwasser verlieren, dann erst über 100° wieder schmelzen; bei starkem Erhitzen tritt Zersetzung ein; die alkoholische und ätherische Lösung zersetzen sich bald an der Luft. — Beim Erwärmen mit Natronkalk tritt die Hälfte des Stickstoffs als Ammoniak auf, der Rückstand besteht aus der Natriumverbindung des Benzalanins und zerfällt in höherer Temperatur in Anilin und Kohlensäure; concentrirte Schwefelsäure verwandelt das Benzalaninamid unter Kohlensäureentwickelung in Sulfanilsäure und schwefelsaures Ammonium. — Salpetersaures Benzalaninamid, $C_7H_8N_2\Theta, NH\Theta_3$, besteht aus schwer löslichen, warzigen Krystallen. — Salzsaures Benzalaninamid, $C_7H_8N_2\Theta, HCl$, krystallisirt in kleinen strahlenförmig gruppirten Nadeln und giebt mit Platinchlorid eine in langen, orangefarbenen Nadeln krystallisirende Verbindung, $C_7H_8N_2\Theta, HCl, PtCl_2$.

Azobenzalanin (Diazobenzoesäure-Amidobenzoesäure), $C_{14}H_{11}N_3\Theta_4$ (P. Griess, Ann. 113, 334; 117, 1). — In die kalt gesättigte alkoholische Lösung des Benzalanins wird unter Abkühlung salpetrige Säure geleitet, bis sich die Menge des abgeschiedenen orangegelben, krystallinischen Körpers nicht mehr vermehrt, den man dann auf einem Filter mit warmem Alkohol auswäscht. — Oder man sättigt Alkohol in der Kälte mit salpetriger Säure, vermischt mit einer alkoholischen Lösung von Benzalanin und erwärmt auf 30°, worauf sich sogleich das Azobenzalanin in gelben mikroskopischen Nadeln abscheidet. — Es bildet orangegelbe kleine Prismen oder Körner ohne Geruch und Geschmack, die in Wasser, Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Chloroform fast unlöslich sind, sich gegen 180° unter Verpuffung zerlegen und von Säuren zersetzt werden. Das Azobenzalanin treibt die Kohlensäure aus und bildet Salze, in welchen 2 At. H durch eine äquivalente Menge Metall ersetzt sind.

Die Kaliumverbindung, $C_{14}H_9K_2N_3\Theta_4$, krystallisirt beim Auflösen eines Molecüls des Azobenzalanins in einer 60° bis 90° warmen Lösung eines Molecüls kohlensauren Kaliums beim Erkalten in gelblichweissen Krystallen, die Mutterlauge färbt sich beim Abdampfen braunroth unter Entwickelung von Kohlensäure und Stickgas; es kann auch aus der Lösung des Azobenzalanins in einem grossen Ueberschuss von wässrigem kohlensaurem Kalium beim Erkalten der auf 80° erwärmten Lösung und ohne Zersetzung beim Abdampfen der Mutterlauge gewonnen werden. Aus heissem Wasser krystallisirt es in gelblichweissen, warzenförmigen Krystallen, löst sich leicht in heissem Wasser, kaum in starkem Alkohol und Aether, schwer in einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Kalium; es verliert bei 160° Nichts am Gewichte und verpufft in höherer Temperatur. — Das Bariumsalz, $C_{14}H_9Ba_2N_3\Theta_4$, ist ein gelblichweisser, krystallinischer Niederschlag. — Das Silbersalz, $C_{14}H_9Ba_2N_3\Theta_4$, fällt als grünlichgelbe, gelatinöse Masse.

Aethyl-Azobenzalanin, $C_{14}H_9(C_2H_5)_2N_3O_4$. — In die alkoholische Lösung des Aethylbenzalanins wird salpetrige Säure geleitet. — Die neue Verbindung scheidet sich in gelben Krystallen aus und krystallisirt aus kochendem Alkohol in haarfeinen, goldgelben Nadeln, löst sich nicht in Wasser, ziemlich leicht in kochendem Alkohol und Aether, schmilzt bei 144° und wird sehr langsam in niedriger Temperatur wieder fest. Sie löst sich in verdünnter Säure und wird von Ammoniak aus der Lösung wieder gefällt.

Die Methylverbindung, $C_{14}H_9(CH_3)_2N_3O_4$, bildet gelbe krystallinische Kugeln oder stumpfe lanzettförmige Krystalle und schmilzt bei 160°.

Die Zersetzung des Azobenzalanins beim Erhitzen für sich und mit Natronkalk (wobei nur ein Drittel des Stickstoffs als Ammoniak erhalten wird) ist schon §. 456 erwähnt.

Beim Erwärmen mit Salzsäure oder Jodwasserstoffsäure zerlegt es sich unter Stickgasentwickelung in Benzalanin und Chlor- oder Jodbenzoesäure. Auch Jodäthyl und Bromäthyl bewirken eine Zersetzung unter Stickgasentwickelung.

Uebergiesst man das Azobenzalanin mit flüssigem Brom, so tritt sehr heftige Zersetzung ein, wobei sich Stickgas und Bromwasserstoff entwickeln und braunes, leicht schmelzbares Harz bleibt; letzteres ist beinahe unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und alkalischen Flüssigkeiten und wird aus letzteren durch Säuren wieder unverändert gefällt. Lässt man Brom auf das in Wasser vertheilte Azobenzalanin einwirken, so tritt dasselbe Harz in geringer Menge auf, zugleich bekommt man aber ein Säuregemisch, aus welchem Brom- und Tribrombenzoesäure isolirt sind.

Chlor verhält sich wie Brom.

Jod wirkt im trocknen Zustande nicht auf die Säure ein. Bei Gegenwart von Wasser wird Stickgas entwickelt, es bildet sich ein in Wasser fast unlöslicher Körper, Jodbenzlactinsäure, und in Lösung befindet sich Benzalanin:

$$C_{14}H_{11}N_3O_4 + J_2 + H_2O = \underset{\text{Jodbenzlactinsäure.}}{C_7H_5JO_3} + \underset{\text{Jodwasserstoff-Benzalanin.}}{C_7H_7NO_2, HJ} + N_2.$$

Jod und Brom bewirken bei Gegenwart von Alkohol andere Zersetzungen.

Rauchende Salpetersäure zersetzt das Azobenzalanin unter Feuererscheinung; beim Erwärmen mit gewöhnlicher concentrirter Säure löst sich Anfangs Alles zu einer röthlichen Flüssigkeit, dann erfolgt stürmische Reaction und beim Verdunsten im Wasserbade bleibt ein saurer Syrup, der Trinitrobenzylensäure, $C_7H_3(NO_2)_3O_3$, enthält (siehe unten).

Beim Einleiten von salpetriger Säure in kochendes Wasser, in welchem Azobenzalanin vertheilt ist, löst sich Alles unter Stickgasentwickelung zu einer rothen Flüssigkeit und beim Erkalten scheidet sich Nitrobenzlactinsäure ab; letztere bildet sich wahrscheinlich aus zuerst entstehender Benzlactinsäure:

$$C_{14}H_{11}N_3\Theta_4 + NH\Theta_2 = \underset{\text{Benzlactinsäure.}}{2\,C_7H_6\Theta_3} + 4\,N.$$

In der Mutterlauge findet sich eine zweite, süsslich schmeckende und in allen Lösungsmitteln sehr leicht lösliche Säure, die noch nicht näher untersucht ist.

Wird die Säure statt in Wasser in Alkohol vertheilt, so zeigen sich beim Einleiten der salpetrigen Säure zuerst dieselben Erscheinungen und beim Abdampfen der Lösung bleibt ein rothbrauner grösstentheils aus Salylsäure bestehender Rückstand:

$$C_{14}H_{11}N_3\Theta_4 + \underset{\text{Aethylnitrit.}}{\left.\begin{matrix}C_2H_5\\ N\Theta_2\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Weingeist.}}{C_2H_6\Theta} = \underset{\text{Salylsäure.}}{2\,C_7H_6\Theta_2} + \underset{\text{Aldehyd.}}{2\,C_2H_4\Theta} + H_2\Theta + 4\,N.$$

Das Azobenzalanin entwickelt beim Erwärmen in alkalischer Lösung Stickgas; beim Abdampfen der ammoniakalischen Lösung färbt sich dieselbe braun und Salzsäure fällt einen rothen amorphen Körper, während Benzalanin in Lösung bleibt. Der rothe amorphe Körper ist unlöslich in Wasser und Aether, leicht löslich in Weingeist und scheint $C_{14}H_{10}\Theta_5$ zusammengesetzt zu sein; die Zersetzung könnte dann nach der Gleichung erfolgen:

$$2\,C_{14}H_{11}N_3\Theta_4 + H_2\Theta = \underset{\text{Rother Körper.}}{C_{14}H_{10}\Theta_5} + \underset{\text{Benzalanin.}}{2\,C_7H_7N\Theta_2} + 4\,N.$$

§. 458. **Bibenzalanin (Bibenzaminsäure, Biamidobenzoesäure)** $\left.\begin{matrix}H_2\\ H_2\\ C_6H_3\\ C\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N_2\\ \\ \Theta\end{matrix}$ (Voit, Ann. 99, 106). — Es entsteht bei Behandlung der heissen ammoniakalischen Lösung der Binitrobenzoesäure mit Schwefelwasserstoff und wird aus der vom Schwefel filtrirten und eingeengten Lösung durch Salzsäure als salzsaures Bibenzalanin gefällt. Reines Bibenzalanin gewinnt man aus der Schwefelsäureverbindung durch Digestion mit kohlensaurem Barium und Verdunsten des Filtrats. — Es krystallisirt in grünlich gefärbten kleinen Spiessen, die sich in Wasser, Weingeist und Aether leicht lösen, ohne Geschmack und Reaction auf Pflanzenfarben sind und bei etwa 195° unter Schwärzung schmelzen. Das Bibenzalanin geht nicht mit Basen, dagegen mit Säuren Verbindungen ein. — Salzsaures Bibenzalanin, $C_7H_8N_2\Theta_2, 2\,HCl$. Die Lösung des Bibenzalanins in wenig Wasser wird mit concentrirter Salzsäure vermischt. Weisse, in Wasser, Weingeist und Aether lösliche Nadeln, die beim Erhitzen schmelzen und sich unter Salmiakentwickelung zersetzen. Die mit Platinchlorid vermischte Lösung liefert beim langsamen Verdunsten braun gefärbte Krystallkrusten, $C_7H_8N_2\Theta_2, 2\,HCl, PtCl_2$. — Schwefelsaures Bibenzalanin:

$$C_7H_8N_2\Theta_2, SH_2\Theta_4.$$

Tafeln und Blätter, die sich leicht in Wasser, weniger in Weingeist lösen; die Lösungen sind leicht zersetzbar und erscheinen im durchfallenden Lichte bräunlichgelb, im reflectirten grün.

§. 459. **Tolalanin, Toluaminsäure, Amidotoluylsäure,** $\left.\begin{matrix} H \\ H \\ \overset{\prime\prime}{\mathrm{C}}_7 H_6 \end{matrix}\right\} N$, $\left.\begin{matrix} \overset{\prime\prime}{\mathrm{C}}\Theta \\ H \end{matrix}\right\} \Theta$ (Cahours, Ann. 109, 17). — Die salzsaure Verbindung, $C_8H_9N\Theta_2HCl$, scheidet sich aus der heissen wässrigen Lösung in kleinen perlmutterartigen Nadeln ab, die in Weingeist löslicher als in Wasser sind und mit Platinchlorid rothbraune Nadeln von der Zusammensetzung $C_8H_9N\Theta_2, HCl, PtCl_2$ bilden.

Die weingeistige Lösung des Tolalanins liefert mit salpetriger Säure Azotolalanin.

Azotolalanin (Diazotoluyl-Amidotoluylsäure), $C_{16}H_{15}N_3\Theta_4$ (P. Griess, Ann. 117, 58). — Die Darstellung geschieht genau so, wie beim Benzalanin beschrieben ist. — Gelbe mikroskopische Prismen, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, beim Erhitzen verpuffend und dem Azobenzalanin correspondirende Salze bildend. Die Zersetzungen mit Alkalien, Säuren u. s. w. entsprechen vollkommen den Zersetzungen des Azobenzalanins.

Cumalanin, Cuminaminsäure, Amidocuminsäure, $\left.\begin{matrix} H \\ H \\ \overset{\prime\prime}{\mathrm{C}}_9 H_{10} \end{matrix}\right\} N$, $\left.\begin{matrix} \overset{\prime\prime}{\mathrm{C}}\Theta \\ H \end{matrix}\right\} \Theta$ (Boullet, Compt. rend. 43, 399. Cahours, Ann. 103, 87; 109, 10). — Es wird aus Nitrocuminsäure durch Reduction mit Schwefelammonium oder mit Eisenfeile und Essigsäure dargestellt. — Farblose oder schwachgelbe tafelförmige Krystalle, die wenig in kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser, in Alkohol und Aether löslich sind. — Bei der Destillation mit Aetzbaryt oder Kalihydrat zerlegt sich das Cumalanin in Kohlensäure und Cumidin, von Stickoxyd wird es in salpetersaurer Lösung in Cumolactinsäure verwandelt und (nach Griess, Ann. 13, 336; 117, 62) beim Behandeln seiner weingeistigen Lösung mit salpetriger Säure liefert es Azocumalanin, $C_{20}H_{23}N_3\Theta_4$, welches in gelben, mikroskopischen Prismen oder Blättchen krystallisirt und sich schon beim Kochen mit Alkohol unter Stickgasentwickelung zersetzt.

Salzsaures Cumalanin, $C_{10}H_{13}N\Theta_2HCl$. — Cumalanin wird in einem Gemenge von Salzsäure und Weingeist aufgelöst, beim Verdunsten krystallisiren glänzende zarte Nadeln, die sich in Wasser lösen, von Salzsäure aus dieser Lösung gefällt werden. Mit Platinchlorid bildet es eine in röthlichen langen Nadeln krystallisirende Verbindung: $C_{10}H_{13}N\Theta_2, HCl, PtCl_2$. — Schwefelsaures Cumalanin, $2C_{10}H_{13}N\Theta_2, SH_2\Theta_4$. Dünne weisse, seideglänzende Nadeln, wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich.

Aethyl-Cumalanin, $C_{10}H_{12}(C_2H_5)N\Theta_2$. — Nitrocuminsäure-Aethyläther wird mit Schwefelammonium behandelt und die beim Verdunsten sich abscheidende ölige Substanz durch wiederholtes Auflösen in Weingeist und Fällen mit Wasser gereinigt. — Schweres Oel, das mit Säuren leicht lösliche, krystallisirende Verbindungen bildet.

Aus der Binitrocuminsäure entsteht bei Behandlung mit Eisenfeile und Essigsäure krystallisirendes Bicumalanin.

§. 460. Lactinsäuren. — Diese Säuren verhalten sich zu den aromatischen Säuren, wie Glycolsäure, Milchsäure u. s. w. zu den fetten Säuren. Ihre rationelle Formel ist demnach:

$$\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta\\ \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\\ \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}\;, \qquad \left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\ C_6\overset{''}{H}_4\end{matrix}\right\}\Theta\\ \left.\begin{matrix}C_6\overset{''}{H}_4\\ C\overset{''}{\Theta}\end{matrix}\right\}\\ \left.\begin{matrix}H\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}\right. .$$

Typus. Benzlactinsäure.

Für ihre Darstellung ist bis jetzt nur eine Methode bekannt, nämlich Behandlung der Alanine (§. 456) in wässriger Lösung mit salpetriger Säure.

Benzlactinsäure, Oxybenzoesäure, $\left.\begin{matrix}H\\ C_6\overset{''}{H}_4\\ C\overset{''}{\Theta}\\ H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\Theta\\ \\ \Theta\end{matrix}$ (Gerland, Ann. 86, 149; 91, 189). — Durch die heisse wässrige Lösung des Benzalanins wird salpetrige Säure geleitet, bis eine klare, roth gefärbte Flüssigkeit entstanden ist; beim Erkalten scheidet sich gefärbte Benzlactinsäure ab, die man durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle reinigt. — Eine kalte Lösung des Benzalanins setzt beim Einleiten der salpetrigen Säure zuerst ein gefärbtes Harz ab, das aber wieder verschwindet und unter Stickgasentwickelung in Benzlactinsäure übergeht. — Aus heissem Wasser oder Alkohol fällt die Benzlactinsäure als weisser krystallinischer Niederschlag; sie schmilzt in höherer Temperatur und verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen beim Kochen ihrer wässrigen Lösung; beim raschen Erhitzen zerfällt sie zum Theil in Kohlensäure und Phenylalkohol, vollständig tritt diese Zerlegung bei der Destillation mit Kalihydrat ein. In Wasser und Alkohol ist sie in der Kälte wenig, in der Siedhitze leicht löslich. — Mit Eisenchlorid giebt sie nicht die Reaction der isomeren Salicylsäure. — Die Salze mit den Metallen der Alkalien sind leicht, mit den der alkalischen Erden schwer und mit den schweren Metallen nicht löslich in Wasser. Von Salpetersäure wird die Benzlactinsäure viel leichter verändert, als die Benzoesäure. Es entsteht zuerst Nitrobenzlactinsäure, $C_7H_5(N\Theta_2)\Theta_3$, die in schönen gelben Krystallen des rhombischen Systems anschiesst und mit Kalium ein in kaltem Wasser schwer lösliches, in goldgelben Nadeln krystallisirendes Salz, $C_7H_4K(N\Theta_2)\Theta_3$, bildet. Schwefelammonium zersetzt die Nitrobenzlactinsäure unter Abscheidung von Schwefel. Wird sie mit starker Salpetersäure behandelt, so entstehen Binitro- und Trinitrobenzlactinsäure. Griess (Ann. 117, 31) erhielt beim Einleiten von salpetriger Säure in kochendes Wasser, in welchem Azobenzalanin vertheilt war, Nitrobenzlactinsäure. Dieselbe Verbindung mit Jod behandelt (Ann. 117, 26) gab Jodbenzlactinsäure, $C_7H_5J\Theta_3$ (§. 457). Diese scheidet sich beim Eintragen von Jod in das in Was-

ser vertheilte Azobenzalanin krystallinisch ab und wird durch Behandeln mit Thierkohle in alkoholischer Lösung und Umkrystallisiren aus Alkohol und Aether gereinigt. Sie besteht aus langen, schmalen, fast farblosen Blättern, sublimirt bei gelindem Erwärmen und stösst bei raschem Erhitzen Joddämpfe aus.

Vielleicht ist die Trinitrooxybenzylensäure, $C_7 H_3 (N\Theta_2)_3 \Theta_3$, welche Griess (Ann. 117, 28) beim Erwärmen des Azobenzalanins mit Salpetersäure darstellte, nichts Anderes als Trinitrobenzlactinsäure. — Die im Wasserbade zum Syrup verdunstete Lösung des Azobenzalanins in concentrirter Salpetersäure wird in Wasser gelöst, mit überschüssigem Barytwasser vermischt, vom rothen harzigen Niederschlag abfiltrirt, mit Kohlensäure vom überschüssigen Baryt befreit und im Wasserbade bis zum Erscheinen einer Krystallhaut verdunstet. Das herauskrystallisirende Bariumsalz wird mit Schwefelsäure zerlegt und die filtrirte Lösung zur Krystallisation verdunstet. — Die Trinitrobenzlactinsäure krystallisirt in schwachgelben rhombischen Prismen, löst sich leicht in Wasser, Weingeist und Aether, schmeckt bitter, schmilzt beim Erwärmen und verpufft bei gesteigerter Temperatur, wird von Schwefelammonium unter Abscheidung von Schwefel reducirt und bildet mit den Metallen gut krystallisirende Salze.

Das Bariumsalz, $C_7 H Ba_2 (N\Theta_2)_3 \Theta_3 + 3 H_2\Theta$, krystallisirt in dicken, strahlenförmig gruppirten Nadeln, löst sich nicht in Alkohol und Aether und explodirt beim Erhitzen mit Heftigkeit. — Das Silbersalz, $C_7 H Ag_2 (N\Theta_2)_3 \Theta_3$, bildet gelbe, kugelige, in Wasser ziemlich lösliche Krystalle.

Cumolactinsäure, Oxycuminsäure, $\left.\begin{array}{r} H \\ C_9 \overset{''}{H}_{10} \\ \overset{''}{C\Theta} \end{array}\right\}\begin{array}{l} \Theta \\ \\ \end{array}$ $\left.\begin{array}{r} \\ H \end{array}\right\}\Theta$ (Cahours, Ann. 109, 20). — Durch die Lösung des Cumalanins in Salpetersäure wird anhaltend salpetrige Säure geleitet. — Bräunlichgelbe (?) Prismen, wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser und noch mehr in kochendem Alkohol löslich.

§. 461. Phenoxacetsäure, $C_8 H_8 \Theta_3$ (Heintz, Centralbl. 1859, 862; 1860, 214). — Bei Einwirkung der Natriumalkoholate auf Monochloressigsäure entstehen Säuren nach der Gleichung:

$$\left.\begin{array}{r} Cl \\ C_2\overset{''}{H}_2\Theta \\ H \end{array}\right\}\Theta + \left.\begin{array}{r} CH_3 \\ Na \end{array}\right\}\Theta = \left.\begin{array}{r} CH_3 \\ C_2\overset{''}{H}_2\Theta \\ H \end{array}\right\}\begin{array}{l}\Theta \\ \\ \Theta\end{array} + NaCl,$$

Chloressigsäure. — Natriummethylat. — Methoxacetsäure.

$$\left.\begin{array}{r} Cl \\ C_2H_2\Theta \\ H \end{array}\right\}\Theta + \left.\begin{array}{r} C_6H_5 \\ Na \end{array}\right\}\Theta = \left.\begin{array}{r} C_6H_5 \\ C_2H_2\Theta \\ H \end{array}\right\}\begin{array}{l}\Theta \\ \\ \Theta\end{array} + NaCl.$$

Chloressigsäure. — Natriumphenylat. — Phenoxacetsäure.

Diese Metamorphose hat die grösste Aehnlichkeit mit der der Milchsäure (§. 157) bei Behandlung der gechlorten Fettsäuren mit Alkalien:

$$\left.\begin{matrix}Cl\\ C_2\overset{\prime\prime}{H_2}O\\ H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}Na\\ H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}H\\ C_2\overset{\prime\prime}{H_2}O\\ H\end{matrix}\right\}O + NaCl.$$

Chloressigsäure. Glycolsäure.

Die neuen Säuren sind isomerisch mit den Milchsäuren, z. B. Methoxacetsäure mit Milchsäure; die Verschiedenheit ihrer Constitution zeigen die rationellen Formeln:

$$\left.\begin{matrix}H\\ \overset{\prime\prime}{C}O\\ C_2H_4\\ H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\ \\ O\end{matrix}, \quad \left.\begin{matrix}CH_3\\ \overset{\prime\prime}{C}O\\ C\overset{\prime\prime}{H_2}\\ H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\ \\ O\end{matrix}.$$

Milchsäure. Methoxacetsäure.

Natriumphenylat und Chloressigsäure erhitzt man längere Zeit auf 150°, löst das Product nach dem Erkalten in Wasser, entfernt aus der Lösung durch Verdunsten im Wasserbade den überschüssigen Phenylalkohol, fällt aus derselben mit Salzsäure die Phenoxacetsäure, löst den öligen Niederschlag in heissem Wasser und setzt die auf 20° bis 25° abgekühlte und wieder filtrirte Flüssigkeit einer niedrigen Temperatur aus, worauf die Phenyloxacetsäure in langen, dünnen Nadeln herauskrystallisirt. — Man kann die unreine Phenoxacetsäure auch in das Natriumsalz verwandeln, dieses aus heissem Weingeist umkrystallisiren und dann die Säure abscheiden.

Die Phenoxacetsäure schmilzt schon in der Sonnenwärme, verflüchtigt sich schon im Wasserbade und kann zuweilen bei guter Kühlung in langen Krystallen sublimirt erhalten werden. In kaltem Wasser ist sie schwer (in etwa 100 Th.), in heissem leichter, in Weingeist und Aether sehr leicht löslich.

Das Natriumsalz, $2(C_8H_7NaO_3) + H_2O$, krystallisirt in langen, sehr zarten Nadeln, die sich leicht in Wasser und heissem Weingeist, schwer in kaltem Weingeist lösen. — Das Bariumsalz, $2(C_8H_7BaO_3) + 3H_2O$, ist in kaltem Wasser schwer löslich und bildet grosse perlmutterglänzende Blätter. — Das Silbersalz, $C_8H_7AgO_3$, besteht aus kleinen, strahlig gruppirten Krystallen, die sich schwer in kaltem Wasser lösen.

Hippursäure und ihre Homologen.

§. 462.

	Formel und Gewicht eines Moleculs.	Schmelzpunkt.	Specifisches Gewicht.
Hippursäure (Benzursäure)..	$\left.\begin{matrix}C_9H_8NO_2\\ H\end{matrix}\right\}O$ 179		1,308
Tolursäure................	$\left.\begin{matrix}C_{10}H_{10}NO_2\\ H\end{matrix}\right\}O$ 193	160° bis 165°	
Cuminursäure	$\left.\begin{matrix}C_{12}H_{14}NO_2\\ H\end{matrix}\right\}O$ 221		

Diese Säuren stehen in naher Beziehung zu den Alaninen. Sie sind nämlich zu betrachten als Glycocoll (Formalanin), in welchem 1 At. H substituirt ist durch das Radical einer aromatischen Säure. Ihre rationellen Formeln sind demzufolge:

$$\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\C_7H_5O\\CO\end{matrix}\right\}N\\\left.\begin{matrix}CH_2\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix},\quad\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\C_8H_7O\\CO\end{matrix}\right\}N\\\left.\begin{matrix}CH_2\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix},\quad\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\C_{10}H_{11}O\\CO\end{matrix}\right\}N\\\left.\begin{matrix}CH_2\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}.$$

Hippursäure. Tolursäure. Cuminursäure.

Wirklich lassen sich aus dem Glycocoll und den Chlorüren der aromatischen Säuren diese Verbindungen darstellen:

$$\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\\CO\end{matrix}\right\}N\\\left.\begin{matrix}CH_2\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}+\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\Cl\end{matrix}\right\}=\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\C_7H_5O\\CO\end{matrix}\right\}N\\\left.\begin{matrix}CH_2\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}+HCl.$$

Glycocoll. Benzoylchlorür. Hippursäure.

Sehr wahrscheinlich werden die übrigen Alanine — Acetalanin, Butalanin, Leucin — analoge Verbindungen mit dem Säurechlorür bilden, dargestellt sind sie aber nur erst beim Benzalanin (§. 456).

Einige dieser Verbindungen — Hippursäure und Tolursäure — bilden sich auch im thierischen Organismus und lassen sich leicht im Harn nach dem Genuss von Benzoesäure und Toluylsäure nachweisen.

Sie werden durch Kochen mit Säuren und Alkalien in Glycocoll und eine aromatische Säure zersetzt:

$$\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\C_7H_5O\\CO\end{matrix}\right\}N\\\left.\begin{matrix}CH_2\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}+H_2O=\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\\CO\end{matrix}\right\}N\\\left.\begin{matrix}CH_2\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}+C_7H_6O_2.$$

Hippursäure. Glycocoll. Benzoesäure.

Die übrigen Zersetzungen sind nur erst bei der Hippursäure beobachtet.

Salpetrige Säure verwandelt sie in salpetersaurer Lösung in Benzoglycolsäure:

$$\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\C_7H_5O\\CO\end{matrix}\right\}N\\\left.\begin{matrix}CH_2\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}+NHO_2=\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\CO\\CH_2\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\O\end{matrix}+2N+H_2O.$$

Hippursäure. Benzoglycolsäure.

Mit Wasser und Bleisuperoxyd gekocht entsteht Benzamid:

$$C_9H_9NO_3+3O=\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\H\\H\end{matrix}\right\}N+2CO_2+H_2O.$$

Hippursäure. Benzamid.

Bei anhaltendem Kochen mit überschüssigem Bleisuperoxyd und verdünnter Schwefelsäure entweicht fast aller Kohlenstoff als Kohlensäure; bei nicht lange dauernder Einwirkung dieser Stoffe entstehen wenigstens noch zwei andere Producte:

$$\left.\begin{array}{l}\left.\begin{array}{r}H\\ C_7H_5O\\ CO\end{array}\right\}N\\ \left.\begin{array}{r}CH_2\\ H\end{array}\right\}O\end{array}\right. + O = \left.\begin{array}{l}\left.\begin{array}{r}H\\ C_7H_5O\\ CH_2\end{array}\right\}N\\ \left.\begin{array}{r}H\end{array}\right\}O\end{array}\right. + CO_2,$$

Hippursäure. Hipparin.

und

$$\left.\begin{array}{l}\left.\begin{array}{r}H\\ C_7H_5O\\ CO\end{array}\right\}N\\ \left.\begin{array}{r}CH_2\\ H\end{array}\right\}O\end{array}\right. + O = \left.\begin{array}{r}C_7H_5O\\ CH_2\end{array}\right\}N + CO_2 + H_2O.$$

Hippa-raffin.

§. 463. Hippursäure, Benzursäure, $\left.\begin{array}{l}\left.\begin{array}{r}H\\ C_7H_5O\\ CO\end{array}\right\}N\\ \left.\begin{array}{r}CH_2\\ H\end{array}\right\}O\end{array}\right.$. — Von Rouelle 1773 und von Fourcroy und Vauquelin 1799 wurde sie im Pferdeharn beobachtet, aber für Benzoesäure gehalten, von Liebig 1830 (Ann. 12, 20) für eine eigenthümliche Säure erkannt. Dessaignes (Ann. 87, 325) stellte sie 1853 durch Zusammenbringen der Zinkverbindung des Glycocolls mit Benzoylchlorür dar. — Die Hippursäure findet sich im Harn der Pflanzenfresser — Pferde, Rinder, Kameele, Elephanten —, im Menschenharn, in den Excrementen der Schmetterlinge, im Guano, im Ochsenblut (Verdeil und Dollfuss, Ann. 74, 214), in der Ichthyosisborke (Schlossberger, Ann. 90, 378) u. s. w. — Die Menge der Hippursäure im Harne der Pferde und Rinder ist sehr wechselnd, es ist darauf nicht nur die Nahrung, sondern auch die Bewegung der Thiere von Einfluss: Nach Grünfutter findet sich die Menge der Hippursäure vermehrt; dagegen sind die widersprechendsten Angaben über den Einfluss der Bewegung auf die Menge der abgeschiedenen Hippursäure gemacht, so geben Erdmann und Marchand (Journ. f. prakt. Chem. 26, 492) an, im Harn von Luxuspferden Hippursäure, im Harn von Arbeitspferden Benzoesäure gefunden zu haben; Roussin (Journ. f. prakt. Chem. 69, 63) dagegen fand im Harn unthätiger Hengste keine Hippursäure, aber viel Harnstoff, im Harn der Hengste nach anstrengendem Lauf Hippursäure neben geringen Mengen Harnstoff. — Da nach dem Genuss von Benzoesäure, Zimmtsäure u. s. w. die Menge der Hippursäure im Harn vermehrt wird (Ure, Journ. de Pharm. 27, 646. Keller, Ann. 43, 198), so glaubte man ihren Ursprung von Benzoylverbindungen im Grünfutter ableiten zu können; nach Hallwachs' Untersuchungen (Ann. 105, 207) kommen aber Benzoylverbindungen in den Futterkräutern nicht oder nur in äusserst

geringer Menge vor. — Die Hippursäure lässt sich im Harn nur wenn grössere Mengen zugegen sind, im Kuh- und Pferdeharn, leicht nachweisen, es genügt in der Regel den frischen Harn oder den eingedampften Harn mit überschüssiger Salzsäure zu vermischen, worauf sich nach einiger Zeit die Hippursäure als mehr oder weniger gefärbter krystallinischer Niederschlag abscheidet. — Menschenharn wird verdunstet, der Rückstand mit Schwerspathpulver zerrieben, mit Alkohol ausgezogen und der alkoholische Extract mit überschüssiger Oxalsäure vermischt und eingedampft; Aether mit ein Sechstel Weingeist vermischt entzieht der eingedampften Masse Oxalsäure und Hippursäure, die man durch Abdampfen der Lösung abscheidet und mit etwas Kalkmilch kocht; die vom ungelösten oxalsauren Calcium filtrirte Flüssigkeit setzt nach der Concentration beim Vermischen mit Salzsäure Hippursäure ab (Hallwachs, Ann. 105, 210). Der in 24 Stunden gelassene normale Menschenharn enthält etwa 1 Gr. Hippursäure. Marchand (Journ. f. prakt. Chem. 35, 309) fand nach dem Genuss von 30 Gr. Benzoesäure 39,2 Gr. Hippursäure im Harn.

Zur Darstellung der Hippursäure vermischt man Pferde- oder Kuhharn mit 2 bis 3 Th. roher Salzsäure und sammelt nach 12 Stunden den Niederschlag (Liebig. Riley). Oder man kocht den Harn mit Kalkhydrat auf, giesst vom Kalk ab, dampft auf ein Achtel ein und fällt mit Salzsäure (Städeler, Ann. 77, 118). — Zur Reinigung kann sie in Soda gelöst und mit etwas unterchlorigsaurem Natrium oder übermangansaurem Kalium entfärbt, wieder mit Salzsäure gefällt und unter Zusatz von Thierkohle aus heissem Wasser umkrystallisirt werden.

Lange weisse Säulen von 1,308 spec. Gew., die sich leicht in heissem Wasser und in Weingeist, weniger in Aether und in 600 Th. kaltem Wasser lösen. Sie schmelzen bei gelindem Erhitzen und erstarren wieder krystallinisch; bei 240° tritt Sieden ein, es verflüchtigen sich roth gefärbte Benzoesäure, Blausäure und Benzonitril; in der Retorte bleibt ein harzähnlicher, in der Kälte spröder, beim Erwärmen weich werdender, in Wasser kaum, in Weingeist und Aether leicht löslicher Rückstand (Limpricht und Uslar, Ann. 88, 133).

Säuren und Alkalien zerlegen die Hippursäure in höherer Temperatur in Glycocoll und Benzoesäure (Dessaignes, Journ. f. prakt. Chem. 37, 244. Ann. 18, 322).

Ebenso wirken Fermente (Buchner, Ann. 78, 210).

Chlorzink bringt dieselbe Zersetzung hervor, wenn eine bei 115° bis 120° siedende Lösung desselben mit der Hippursäure unter Ersetzung des verdampfenden Wassers destillirt wird. Wird dagegen 1 Th. trockne Hippursäure mit der gleichen Menge Sand gemengt und mit 2 Th. trocknem Zinkchlorid zusammengerieben und in einer Retorte rasch auf ungefähr 300° erhitzt, so geht unter Kohlensäureentwickelung Benzonitril über (aus 30 Gr. Hippursäure entstehen 10 bis 12 Gr. Benzonitril) (Gössmann, Ann. 100, 69).

In salpetersaurer Lösung wird die Hippursäure von salpetriger Säure in Benzoglycolsäure verwandelt (Strecker, Ann. 68, 54). Dasselbe Product entsteht bei Einwirkung des Chlors auf die kalische Lösung (Gössmann, Ann. 90, 181).

Ein Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure verwandelt sie in Nitrohippursäure (Bertagnini, Ann. 78, 109).

Von Salzsäure und chlorsaurem Kalium wird die Hippursäure in Chlorhippursäure und Bichlorhippursäure übergeführt; auch bei lange dauernder Einwirkung entsteht keine Trichlorhippursäure (Otto). In Brom löst sie sich leicht und krystallisirt unverändert wieder heraus (Otto).

Concentrirte Schwefelsäure löst die Hippursäure und beim Erwärmen entweicht unter Schwärzung Benzoesäure und schweflige Säure; unterbricht man das Erhitzen sobald schweflige Säure auftritt, so enthält der Rückstand keine Benzoesäure (Liebig, Ann. 12, 20?).

Mit Schwefelsäureanhydrid bildet sie die Sulfohippursäure (Schwanert, Ann. 112, 66). Bei der Destillation mit Phosphorchlorid treten Chlorbenzoyl und zwei krystallisirende Verbindungen, C_9H_6ClNO und $C_9H_5Cl_2NO$, auf (Schwanert l. c.).

Mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure erhitzt werden Kohlensäure, Benzoesäure und Ammoniak erhalten (Pelouze, Ann. 26, 60); mit Bleisuperoxyd und Wasser gekocht bilden sich Kohlensäure, Benzamid und Wasser (Fehling, Ann. 28, 48); mit Bleisuperoxyd und überschüssiger verdünnter Schwefelsäure gekocht entsteht Hipparaffin (Schwarz, Ann. 75, 195), zugleich noch Hipparin und bei sehr anhaltendem Kochen entweicht fast aller Kohlenstoff der Hippursäure als Kohlensäure (Meyer).

Die hippursauren Salze sind meistens löslich in Wasser und Säuren scheiden aus ihrer Lösung sogleich die Hippursäure als weisses Krystallpulver aus, ohne dass vorher, wie bei der Benzoesäure, eine milchige Trübung entsteht. Die hippursauren Salze bringen in Eisenchloridlösung einen rostbraunen Niederschlag hervor.

Hippursaures Kalium, $C_9H_8KNO_3 + H_2O$, in Wasser leicht lösliche Krystalle. — Hippursaures Barium, $2(C_9H_8BaNO_3) + H_2O$. Krystallkrusten. — Hippursaures Calcium, $2(C_9H_8CaNO_3) + 3H_2O$. Rhombische Säulen oder glänzende Blätter, in 18 Th. kaltem und in 6 Th. kochendem Wasser löslich. — Hippursaures Blei, $C_9H_8PbNO_3 + H_2O$, seideglänzende Nadeln; $2(C_9H_8PbNO_3) + 3H_2O$, glänzende vierseitige Tafeln. Das Bleisalz ist schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich. — Hippursaures Silber, $2(C_9H_8AgNO_3) + H_2O$. Weisser Niederschlag, aus kochendem Wasser in glänzenden Nadeln krystallisirend.

Hippursäureäther, $C_9H_8(C_2H_5)NO_3$. — Er bildet sich, wenn eine gesättigte weingeistige Lösung der Hippursäure in der Wärme mehrere Monate lang stehen gelassen wird (Liebig, Ann. 65, 351). — Eine weingeistige Lösung der Hippursäure wird mehrere Stunden unter fortwährendem Durchleiten von Salzsäuregas und Ersetzung des verdampfenden Weingeistes gekocht, dann mit Wasser vermischt und der ölige bald erstarrende Niederschlag aus heissem Weingeist umkrystallisirt (Stenhouse, Ann. 65, 351). — Geruchlose, seideglänzende Nadeln, die das spec. Gew. 1,043 besitzen, bei 44° schmelzen, bei 32° wieder krystallinisch erstarren und sich bei der Destillation zersetzen. Ammoniakgas lässt ihn unverändert, Ammoniakflüssigkeit zerlegt ihn in Hippursäure und Weingeist. — In geschmolzenem Zustande absorbirt der Hippursäureäther Chlorgas unter Salzsäureentwickelung und es bleibt eine dem Benzoylchlorür ähnlich riechende weisse Substanz, die sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist und Aether löst und daraus in neutralen, büschelförmigen Krystallen anschiesst; mit Kalilauge gekocht entsteht Chlorkalium und Säu-

ren fällen aus der Flüssigkeit weder der Hippursäure noch Benzoesäure gleichende Krystalle.

Die Verbindungen C_9H_6ClNO und $C_9H_5Cl_2NO$ entstehen bei Destillation von 1 Mol. Hippursäure mit 2 Mol. Phosphorchlorid; man darf zu jedem Versuch nicht mehr als etwa 10 Gr. Hippursäure anwenden. Bei der Rectification des Destillats geht bis 120° fast nur Phosphoroxychlorid, bis 200° Benzoylchlorür und zwischen 220° bis 250° eine im Retortenhalse und der Vorlage krystallinisch erstarrende Flüssigkeit über; diese Krystalle werden zwischen Papier gepresst und mit Aether übergossen, in welchem sie bei gelindem Erwärmen zu einem gelblichen Oel zerfliessen; die ätherische Lösung hinterlässt bei freiwilligem Verdunsten die Verbindung C_9H_6ClNO als farblose, flache, vierseitige Säulen, die stark nach Benzonitril riechen, zwischen 40° und 50° zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen, bei 220° unzersetzt destilliren, in Wasser nicht, in Aether schwer, in Weingeist in jedem Verhältniss löslich sind. — Wässriges und weingeistiges Kali lässt sie in der Siedhitze unverändert, schmelzendes Kalihydrat entwickelt Ammoniak und die Lösung des Rückstandes scheidet auf Zusatz einer Säure Benzoesäure ab; Ammoniakflüssigkeit zersetzt sie selbst bei 130° nur unbedeutend. — Salzsäuregas wird von ihnen absorbirt unter Bildung einer in Aether nicht, in Weingeist löslichen krystallisirenden Verbindung, die fortwährend Salzsäure abdunstet; beim Erhitzen in Salzsäuregas auf 150° tritt nur langsam Zersetzung ein. — Wird die noch nicht gereinigte Verbindung, $C_9H_6ClNO_2$, wiederholt destillirt und das zuletzt Uebergehende jedesmal für sich aufgesammelt, so besteht dieses aus der zweiten Verbindung, $C_9H_5Cl_2NO$. Sie löst sich leicht in Aether und krystallisirt aus der ätherischen Lösung (Schwanert, Ann. 112, 59).

Chlorhippursäure, $C_9H_8ClNO_3$ (Otto). — In einem geräumigen Kolben wird Hippursäure mit concentrirter Salzsäure übergossen und in kleinen Portionen chlorsaures Kalium eingetragen; die Masse wird etwas warm und die Einwirkung wird von Zeit zu Zeit durch gelindes Erwärmen unterstützt; zuletzt kocht man noch einmal auf, um das gelöste Chlor zu entfernen. Auf 100 Gr. Hippursäure werden 280 Gr. chlorsaures Kalium angewandt.

Die sich ölförmig abscheidende und durch Behandeln der weingeistigen Lösung mit Thierkohle entfärbte Chlorhippursäure krystallisirt nicht, ist bei gewöhnlicher Temperatur zähe, schmilzt in kochendem Wasser zu einem dünnen Oele, ist ohne Geruch, leicht löslich in Alkohol und Aether, nicht in kaltem, schwer in kochendem Wasser, und diese Lösung trübt sich beim Erkalten zuerst milchig; beim Erhitzen verbrennt sie mit stark russender Flamme. Kochende Kalilauge zersetzt sie unter Bildung von Chlorkalium und humusartiger Stoffe. — Bei anhaltendem Kochen mit Salzsäure entstehen Glycocoll und Chlorsalylsäure. Mit salpetriger Säure zerlegt sie sich und liefert Chlorbenzoglycolsäure, zugleich tritt Chlorsalylsäure in bedeutender Menge auf.

Die Chlorhippursäure reagirt stark sauer und wird aus den Lösungen ihrer Salze von Säuren ölförmig abgeschieden.

Das Kalium- und Natriumsalz krystallisiren nicht. Sättigt man die Hälfte der Säure mit Potasche oder Soda, so krystallisiren beim Verdunsten der Lösung kleine concentrisch gruppirte Nadeln, $\mathrm{C_9H_7NaClNO_3, C_9H_8ClNO_3}$.

Das Calciumsalz, $\mathrm{C_9H_7CaClNO_3, 2H_2O}$, bildet kleine, in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leicht lösliche Schuppen.

Das Silbersalz ist ein schwerer, am Lichte sich schwärzender Niederschlag.

Bichlorhippursäure, $\mathrm{C_9H_7Cl_2NO_3}$ (Otto). — Sie wird wie die vorhergehende Säure dargestellt. — Sie ist ölig, erstarrt aber bei längerem Stehen an der Luft oder unter Wasser zu einem weichen, körnig krystallinischen Harze, riecht bei 60° eigenthümlich dem Terpentinharz ähnlich, mischt sich mit Weingeist und Aether in jedem Verhältniss, löst sich nicht in kaltem, wenig in heissem Wasser. Beim Erhitzen, gegen Alkalien und Säuren verhält sie sich wie die vorige Verbindung.

Das Natriumsalz, $\mathrm{C_9H_6NaCl_2NO_3, H_2O}$, bildet kleine, warzenförmige, leicht lösliche Krystalle. — Das Calciumsalz, $\mathrm{C_9H_6CaCl_2NO_3}$, besteht aus harten Krusten oder kleinen, concentrisch gruppirten Nadeln und löst sich weit leichter in Wasser als chlorhippursaures Calcium. — Das Silbersalz, $\mathrm{C_9H_6AgCl_2NO_3}$, ist ein weisser, am Licht nicht schwarz werdender Niederschlag, welcher sich aus heissem Wasser in blumenkohlartigen Krystallen absetzt.

Bichlorhippursäure-Aethyläther, $\mathrm{C_9H_6(C_2H_5)Cl_2NO_3}$. — Derselbe wird durch Behandeln der alkoholischen Lösung der Bichlorhippursäure mit Salzsäuregas dargestellt, und ist eine gelbliche, bei gewöhnlicher Temperatur dickflüssige, in höherer Temperatur dünnflüssige Masse, die sich leicht in Alkohol und Aether, kaum in kaltem und kochendem Wasser löst.

Beim Versuch, ein Gemisch von einfach und zweifach gechlorter Hippursäure durch Krystallisation der Calciumsalze zu trennen, wurde ein in kugelig gruppirten Nadeln anschiessendes Calciumsalz von der Zusammensetzung $\mathrm{C_{18}H_{13}Ca_2Cl_3N_2O_6}$ gewonnen; bei der partiellen Fällung der Lösung dieses Salzes mit salpetersaurem Silber wurden zwei gleich zusammengesetzte Niederschläge, $\mathrm{C_{18}H_{13}Ag_2Cl_3N_2O_6}$, erhalten (Otto).

Nitrohippursäure, $\mathrm{C_9H_8(NO_2)O_3}$ (Bertagnini, Ann. 78, 109). — Nitrobenzoesäure verwandelt sich im thierischen Organismus in Nitrohippursäure. — In eine abgekühlte Mischung gleicher Volume concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure wird allmälig fein gepulverte Hippursäure eingetragen, nach zwei Stunden mit Wasser verdünnt, der grösste Theil der Säure mit Soda abgestumpft und die sich abscheidende Nitrohippursäure nach dem Waschen mit kaltem Wasser aus heissem Wasser umkrystallisirt (Schwanert, Ann. 112, 69). — Feine, weisse, seideglänzende Nadeln, welche zwischen 150° und 160° zu einer beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit schmelzen, über 180° sich zersetzen, sich leicht in Weingeist, Aether und kochendem Wasser und in etwa 271 Th. Wasser von 23° lösen; die Lösung in heissem Wasser wird erst milchig und scheidet dann krystallisirende Oeltröpfchen aus. — Beim Kochen mit concentrirter Salzsäure wird die Nitrohippursäure in Glycocoll und Nitrobenzoesäure zerlegt; Stickoxydgas zerlegt sie in salpetersaurer Lösung unter starker Gasentwickelung; concentrirte Schwefelsäure löst sie in der Kälte unzersetzt, nach dem Erwärmen fällt Wasser aus der röthlich gewordenen Lösung Nitrobenzoesäure. Die Salze sind meistens in Wasser und

Weingeist löslich. — Nitrohippursaures Calcium, $2(C_9H_7[NO_2]CaNO_3) + 3H_2O$. Setzt sich aus der heissen, wässrigen Lösung beim Erkalten in Nadeln ab. — Nitrohippursaures Blei, $C_9H_7(NO_2)PbO_3$. Weisser, sogleich krystallisirender Niederschlag. — Nitrohippursaures Silber, $C_9H_7(NO_2)AgO_3$. In heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser weniger lösliche feine Nadeln.

Schwefelammonium wirkt auf die Nitrohippursäure wie auf die meisten übrigen Nitroverbindungen; unter Abscheidung von Schwefel bildet sich eine sogenannte Amidohippursäure, $C_9H_{10}N_2O_3$

$$\left[\begin{array}{l}\left.\begin{array}{c}H_3\\ \overset{\prime\prime}{C_7H_4O}\\ \overset{\prime\prime}{C}H_2\end{array}\right\} N_2\\ \left.\begin{array}{c}\overset{\prime\prime}{C}O\\ H\end{array}\right\} O\end{array}\right]$$

, die aus der vom Schwefel filtrirten und mit Salpetersäure vermischten Flüssigkeit sich beim Verdunsten in Krystallen abscheidet; diese werden aus Weingeist unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. — Kleine, weisse Blättchen, die sich in 360 bis 370 Th. Wasser von 20^0, in 1200 Th. absolutem Weingeist von 15^0, nicht in Aether, leicht in kochendem Wasser und Weingeist lösen; die Lösungen färben sich rasch an der Luft. Die Krystalle halten etwas Wasser zurück, das sie erst bei 120^0 bis 130^0 verlieren; über dieser Temperatur tritt Zersetzung ein. Kalilauge löst sie mit brauner Farbe ohne Ammoniakentwickelung, Salzsäure fällt aus dieser Lösung Nichts. In Säuren sind sie leicht löslich; aus der Lösung in concentrirter Salzsäure scheiden sich nach einiger Zeit braune Krystallblättchen ab, welche 1 At. HCl zu enthalten scheinen, aber schon beim Stehen an der Luft Salzsäure abdunsten (Schwanert, Ann. 112, 70).

Sulfohippursäure,
$$\left.\begin{array}{c}\left.\begin{array}{c}\overset{\prime\prime}{S}O_2\\ \overset{\prime\prime}{C_7H_4O}\end{array}\right| O\\ \overset{\prime\prime}{C}H_2\\ \left.\begin{array}{c}\overset{\prime\prime}{C}O\\ H_2\end{array}\right| O\end{array}\right\}$$
(Schwanert, l. c.). — Man lässt Hippursäure die Dämpfe des Schwefelsäureanhydrids absorbiren, vermischt unter Vermeidung der Erwärmung mit Wasser, neutralisirt mit kohlensaurem Blei, filtrirt und verdunstet nach Entfernung des gelösten Bleies mit Schwefelwasserstoff in gelinder Wärme. — Die Sulfohippursäure bleibt als bräunlichgelbe, amorphe, leicht lösliche und an der Luft feucht werdende Masse zurück, die in wässriger Lösung durch Thierkohle entfärbt wird, beim freiwilligen Verdunsten aber wieder eine gelbliche, warzige und körnige Masse liefert. Salpetrige Säure zersetzt ihre Lösung unter Bildung von Sulfobenzoesäure. — Sulfohippursaures Barium, $C_9H_7Ba_2NSO_6 + H_2O$, krystallisirt in weissen, durchsichtigen Nadeln und verliert bei 100^0 das Krystallwasser.

Hipparin, $C_8H_9NO_2$. — Zugleich mit dem Hipparaffin entsteht diese Verbindung unter Kohlensäureentwickelung, wenn man Hippursäure mit nicht überschüssigem Bleisuperoxyd und verdünnter Schwefelsäure in gelinder Wärme stehen lässt. Man wäscht die Masse mit kaltem Wasser, zieht den Rückstand mit Weingeist aus, verdunstet die weingeistige Lösung, entfernt Benzoesäure und noch unzersetzte Hippursäure durch Waschen mit Sodalösung und

kocht den Rückstand mit Wasser, welches Hipparaffin ungelöst lässt, das Hipparin aufnimmt und beim Erkalten abscheidet. — Es krystallisirt in seideglänzenden, fächerförmig gruppirten Nadeln, löst sich leicht in Weingeist und Aether, schmilzt schon bei 45°,7 und erstarrt wieder bei 20° (Meyer).

Hipparaffin, $\text{Ꞓ}_8\text{H}_7\text{NƟ}$ (Schwarz, Ann. 75, 201. Meyer). Darstellung siehe Hipparin. — Weisse, seideglänzende, verfilzte Nadeln, die bei 210° schmelzen, beim Erkalten krystallinisch erstarren, und bei 100° schon anfangen zu sublimiren. In kaltem Wasser sind sie nicht, in heissem kaum, in Weingeist und Aether leicht löslich. Das Hipparaffin löst sich nicht in Kalilauge, entwickelt erst bei längerem Schmelzen mit Kalihydrat Ammoniak, löst sich leicht in einem Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure und wird durch Wasser aus dieser Lösung nicht wieder gefällt, wird unter Gasentwickelung von rauchender Salpetersäure aufgenommen und nach dem Neutralisiren mit Soda und Abdampfen fällt Salzsäure Benzoesäure. — Beim Erhitzen im Salzsäurestrome auf 200° bis 220° geht ein farbloses, krystallinisch erstarrendes Oel über.

Tolursäure, $\left.\begin{array}{r}\left.\begin{array}{r}\text{H}\\ \text{Ꞓ}_8\text{H}_7\text{Ɵ}\\ \text{ꞒƟ}\end{array}\right\}\text{N}\\ \left.\begin{array}{r}\text{ꞒH}_2\\ \text{H}\end{array}\right\}\text{Ɵ}\end{array}\right.$ (Kraut, Ann. 98, 360). — Sie findet sich nach dem Genuss der Toluylsäure im Harn. — Man verdunstet denselben zum Syrup, zieht mit Alkohol aus, verdunstet den Auszug nach Zusatz von Oxalsäure, zieht wieder mit alkoholhaltigem Aether aus, welcher beim Verdunsten mit Oxalsäure verunreinigte Tolursäure hinterlässt. Dieses Gemenge wird mit Wasser und kohlensaurem Calcium gekocht, das tolursaure Calcium mehreremal umkrystallisirt und mit Salzsäure zerlegt.

Die Tolursäure krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen Krystallblättchen, bei freiwilligem Verdunsten der alkoholischen Lösung in gut ausgebildeten rhombischen Krystallen, löst sich weniger in Aether, schmilzt zwischen 160° und 165° und zersetzt sich in höherer Temperatur. — Tolursaures Calcium, $\text{Ꞓ}_{10}\text{H}_{10}\text{CaNƟ}_3$. — Weisse, seideglänzende, in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leicht lösliche Krystalle. — Tolursaures Silber, $\text{Ꞓ}_{10}\text{H}_{10}\text{AgNƟ}_3$. Weisser, in heissem Wasser löslicher Niederschlag und daraus in gut ausgebildeten Krystallen anschiessend.

Cuminursäure, $\left.\begin{array}{r}\left.\begin{array}{r}\text{H}\\ \text{Ꞓ}_{10}\text{H}_{11}\text{Ɵ}\\ \text{ꞒƟ}\end{array}\right\}\text{N}\\ \left.\begin{array}{r}\text{ꞒH}_2\\ \text{H}\end{array}\right\}\text{Ɵ}\end{array}\right.$ (Cahours, Ann. 109, 31). — Im thierischen Organismus verwandelt sich die Cuminsäure nicht in Cuminursäure. Die Silberverbindung des Glycocolls giebt mit Cumylchlorür Chlorsilber und Cuminursäure, welche letztere durch Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt wird. — Sie gleicht der Benzoesäure und Tolursäure.

§. 464. Acetyl-Benzalanin, Acetoxybenzaminsäure,

$$\left.\begin{array}{r|l} H & \\ C_2H_3\Theta & N \\ \overset{''}{C_6H_4} & \\ \overset{''}{C\Theta} & \Theta \\ H & \end{array}\right\}$$

(Foster, Ann. 117, 165). — Beim Erhitzen eines Gemenges von Benzalanin mit dem halben Gewicht Eisessig im zugeschmolzenen Rohr wird es bei 130° bis 140° flüssig und erstarrt wieder bei 160°, werden nur 15 bis 20 Gr. Benzalanin angewandt, so ist die Einwirkung nach einstündigem Erhitzen auf 160° vollendet. — Eine Mischung von Zink-Benzalanin und Acetylchlorid erwärmt sich bald, erstarrt zu einer festen Masse und beim Erhitzen auf 100° tritt Schmelzen, beim Erkalten wieder Erstarren ein. Die Producte sind Chlorzink und Acetyl-Benzalanin. — Man löst die nach einer dieser Methoden gebildeten Producte in einem Alkali, fällt das Filtrat mit Salzsäure und reinigt den Niederschlag durch Umkrystallisiren aus Wasser oder Weingeist. — Das Acetyl-Benzalanin ist ein weisses, aus mikroskopischen Nadeln bestehendes Pulver, fast unlöslich in kaltem Wasser und in Aether, wenig löslich in siedendem Wasser, leicht löslich in siedendem Alkohol; es schmeckt bitter, dem Salpeter ähnlich, schmilzt bei 220° bis 230° und sublimirt schon in niedrigerer Temperatur. Es löst sich in einer Lösung von phosphorsaurem Natrium und wird durch Säuren wieder gefällt, auch in concentrirter Schwefelsäure und Essigsäure, woraus Wasser es abscheidet. Beim Kochen mit Wasser und verdünnten Säuren tritt keine Zersetzung ein, beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren wird es in Benzalanin und Essigsäure zerlegt. Wird durch das in concentrirter Salpetersäure vertheilte Acetyl-Benzalanin Stickoxyd, oder durch die heisse wässrige Lösung salpetrige Säure geleitet, so bilden sich Nitrosubstitutionsproducte.

Die Bariumverbindung, $2(C_9H_8BaN\Theta_3) + 3H_2\Theta$, durch Kochen des Acetyl-Benzalanins mit kohlensaurem Barium und Wasser dargestellt, krystallisirt in leicht löslichen feinen Nadeln, die erst über 100° das Krystallwasser vollständig verlieren. — Die Calciumverbindung, $2(C_9H_8CaN\Theta_3) + 3H_2\Theta$, krystallisirt aus heisser, wässriger Lösung in dünnen, rhombischen Tafeln und löst sich schwierig in kaltem Wasser.

Aethyl-Acetyl-Benzalanin bildet sich wahrscheinlich beim Erhitzen des Acetyl-Benzalanins mit Weingeist auf 150°. Es wird eine mit Aether ausziehbare Substanz erhalten, die sich in Alkohol und kochendem Wasser löst und aus letzterem beim Erkalten in allmälig erstarrenden Oeltropfen abscheidet. — Beim Erhitzen des Benzalanins mit Salzsäure und Weingeist bilden sich Essigsäure, Essigäther, Benzalanin und Aethylbenzalanin.

Die Silberverbindung des Benzalanins giebt mit Benzoylchlorür unter Wärmeentwickelung Chlorsilber und eine neue Säure,

$$\left.\begin{array}{r|l} H & \\ C_7H_5\Theta & N \\ C_6H_4 & \\ C\Theta & \Theta \\ H & \end{array}\right\}$$

(der Hippursäure entsprechend), die aus Alkohol krystallisirt (Cahours, Ann. 103, 90). Sie ist in kaltem Wasser und Aether nicht, in Alko-

hol, Chloroform und kochendem Wasser etwas löslich (Foster, Ann. 117, 172).

§. 465. Benzoglycolsäure, $\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\ CO\end{matrix}\right\}O\\ \left.\begin{matrix}CH_2\\ H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}$. — Diese 1847 von Strecker (Ann. 68, 54) entdeckte Säure verhält sich zur Hippursäure, wie die Alanine zu den Milchsäuren; wie die Hippursäure angesehen wird als Glycocoll, in welchem 1 At. H durch das Radical der Benzoesäure ersetzt ist, so ist die Benzoylglycolsäure Glycolsäure, in welcher 1 At. H ebenfalls durch das Radical Benzoyl substituirt ist; wie die Glycolsäure aus dem Glycocoll durch Einwirkung der salpetrigen Säure entsteht, so bildet sich auch die Benzoglycolsäure aus der Hippursäure.

Zerriebene Hippursäure wird mit käuflicher Salpetersäure zu einem dünnen Brei angerieben und so lange unter Abkühlung und häufigem Umschütteln Stickoxydgas eingeleitet, bis die Flüssigkeit grün erscheint; schon während des Einleitens scheidet sich Benzoglycolsäure ab, von der man noch mehr durch Verdünnen mit Wasser erhält; sie wird durch Anrühren mit Wasser und Neutralisation mit Kalkmilch in das Calciumsalz verwandelt, das nach dem Umkrystallisiren mit Salzsäure zersetzt wird (Socoloff und Strecker, Ann. 80, 17).

Die Hippursäure in kalischer Lösung wird durch Chlor unter Stickgasentwickelung in Benzoglycolsäure übergeführt (Gössmann, Ann. 90, 181).

Aus weingeistiger Lösung krystallisirt sie beim freiwilligen Verdunsten in dünnen, farblosen Prismen, aus den Lösungen ihrer Salze wird sie durch Säuren als leichtes krystallinisches Pulver gefällt; sie schmilzt beim Erhitzen und erstarrt wieder krystallinisch. In Alkohol und Aether ist sie leicht, in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich; mit einer zur Lösung unzulänglichen Menge Wasser gekocht schmilzt sie zu einem Oel. Bei anhaltendem Kochen mit Wasser und schneller beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt sie in Benzoesäure und Glycolsäure.

Benzoglycolsaures Calcium, $2(C_9H_7CaO_4) + H_2O$. Feine, concentrisch vereinigte, seideglänzende Nadeln, die bei 120° das Krystallwasser verlieren, sich in 43,3 Th. Wasser von 12° und in 7,5 Th. kochendem Wasser lösen. — Benzoglycolsaures Blei. Das Calciumsalz giebt mit Bleiessig und Bleizucker Niederschläge basischer Bleiverbindungen, die sich in vielem kaltem Wasser lösen und aus dieser Lösung krystallisiren. — Das neutrale Salz ist $C_9H_7PbO_4$ zusammengesetzt. — Benzoglycolsaures Silber, $C_9H_7AgO_4$. Niederschlag, der aus kochendem Wasser in weissen, mikroskopichen Nadeln anschiesst.

Chlorbenzoglycolsäure, $C_9H_7ClO_4$ (Otto). — Chlorhippursäure wird mit Salpetersäure übergossen und salpetrige Säure hindurchgeleitet. Nach dem Aufhören der Stickgasentwickelung wird von der in reichlicher Menge ausgeschiedenen Chlorsalylsäure abfiltrirt, das Filtrat mit Soda fast neutralisirt und mit Aether geschüttelt; der abgehobene Aether hinterlässt beim freiwilligen Verdunsten die Chlorbenzoglycolsäure. — Sie scheidet sich ölförmig ab, erstarrt beim längeren Stehen über Schwefelsäure zu einer strahlig krystallinischen Masse, zerfliesst bei gelindem Erwärmen wieder zu einem dünnflüssigen Oele, löst sich in jedem Verhältniss in Weingeist und

Aether, nicht in Wasser, wird beim Kochen mit Alkalien in Chlorsalylsäure und Glycolsäure zerlegt, von Salpetersäure bei gelindem Erwärmen mit Heftigkeit zersetzt und giebt in ammoniakalischer Lösung mit essigsaurem Blei und salpetersaurem Silber schwere Niederschläge.

Benzomilchsäure, $\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_7H_5O \\ C_2H_4 \\ CO\end{matrix}\right\}O \\ H\end{matrix}\right\}O$ (Strecker, Ann. 80, 42; 91, 359). — In einer Retorte werden 10 Th. Milchsäure mit 14 Th. Benzoesäure mehrere Stunden auf 200° erhitzt; der schwach braune, allmälig krystallinisch erstarrende Rückstand wird mit einer zur vollständigen Lösung unzulänglichen Menge Soda gekocht, welche die stärkere Benzomilchsäure auflöst und Benzoesäure ungelöst lässt; der Sodalösung wird durch Schütteln mit Aether noch etwas gelöste Benzoesäure entzogen und mit Salzsäure daraus die Benzomilchsäure gefällt. — Farblose, tafelförmige oder speerförmige Krystalle, die bei 112° schmelzen, bei 120° noch nicht sublimiren, bei starkem Erhitzen aber unter Sieden ein krystallinisches Sublimat geben; sie lösen sich leicht in Alkohol, Aether und kochendem Wasser, in 400 Th. kaltem Wasser und schmelzen beim Kochen mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Wasser. Bei anhaltendem Kochen mit Wasser oder verdünnten Säuren tritt Zerlegung in Benzoesäure und Milchsäure ein. — Benzomilchsaures Barium, $C_{10}H_9BaO_4 + 3H_2O$. Glänzende, dünne sechsseitige Blättchen. — Benzomilchsaures Silber, $C_{10}H_9AgO_4$. Flockiger Niederschlag, aus heissem Wasser in feinen Nadeln krystallisirend.

Zweibasische Säuren, $\left.\begin{matrix}C_nH_{2n-10}O \\ H_2\end{matrix}\right\}O_2$.

§. 466.

	Formel und Gewicht eines Moleculs.	Schmelzpunkt.
Salicylsäure	$\left.\begin{matrix}C_7H_4O \\ H_2\end{matrix}\right\}O_2$ 138	159°
Kresotinsäure	$\left.\begin{matrix}C_8H_6O \\ H_2\end{matrix}\right\}O_2$ 152	153°
Phloretinsäure.....	$\left.\begin{matrix}C_9H_8O \\ H_2\end{matrix}\right\}O_2$ 166	
Thymotinsäure	$\left.\begin{matrix}C_{11}H_{12}O \\ H_2\end{matrix}\right\}O_2$ 194	120°

Von diesen Säuren ist die Salicylsäure bei Weitem am ausführlichsten untersucht. Die Bildung dieser Säure aus dem Phenylalkohol und den damit homologen Alkoholen (Kolbe, Ann. 113, 125), wenn man, während sich Natrium in ihnen auflöst, Kohlensäure hinzuleitet, zeigt grosse Aehnlichkeit mit der Bildung der fetten Säuren, z. B. der Essigsäure aus Natriummethylat und Kohlensäure:

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\Na\end{matrix}\right\} + C\Theta_2 = C_2H_3Na\Theta_2;\qquad \left.\begin{matrix}C_6H_5\\Na\end{matrix}\right\}\Theta + C\Theta_2 = C_7H_5Na\Theta_3.$$

Natrium-methylat. — Essigsaures Natrium. — Natrium-phenylat. — Salicylsaures Natrium.

In letzterem Falle entsteht jedoch eine zweibasische Säure und die rationelle Formel der Salicylsäure muss

$$\left.\begin{matrix}H\\ \overset{''}{C_6}H_4\\ \overset{''}{C}\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\Theta\\ \\ \Theta\end{matrix},\qquad \begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta\\ \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\\ \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix};$$

Salicylsäure. — Typus.

geschrieben werden; es wirkt hier demnach das Radical $C\Theta$ gerade so, wie das Radical $S\Theta_2$ bei der Bildung der Sulfoverbindungen (§§. 10, 44), indem es aus dem einbasischen Phenyl C_6H_5 das zweibasische Radical C_6H_4 erzeugt.

Die Bibasicität der Salicylsäure ist lange übersehen und erst 1855 bewies sie Piria durch Darstellung der Salze, welche 2 At. Metall enthalten; das zweite Atom H wird nur schwierig durch Metalle ersetzt (was auch schon aus der Stellung desselben zum Alkoholradical C_6H_4 hervorgeht) und die dafür eingetretenen Metalle werden durch sehr schwache Säuren, z. B. Kohlensäure, wieder abgeschieden. Von einigen Chemikern (Kolbe und Lautemann, Ann. 115, 157) wird deshalb die Salicylsäure noch immer einbasisch gehalten und das zweite Atom Metall im Radical selbst angenommen, z. B.:

$$\left.\begin{matrix}C_7H_4Ba\Theta_2\\Ba\end{matrix}\right\}\Theta.$$

Bariumsalicylsaures Barium.

Da aber die meisten für zweibasische Säuren charakteristischen Verbindungen — nur nicht das Amid, $\left.\begin{matrix}C_7H_4\Theta\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$, und Chlorür, $\left.\begin{matrix}C_7H_4\Theta\\Cl_2\end{matrix}\right\}$ — dargestellt sind und zur Ableitung derselben von einer einbasischen Salicylsäure neue Hypothesen zur Hülfe genommen werden müssen und ferner für die scheinbar für eine einbasische Salicylsäure sprechenden Verbindungen — die zweibasische Sulfosalicylsäure, das sogenannte Salicylsäureanhydrid, $\left.\begin{matrix}C_7H_5\Theta_2\\C_7H_5\Theta_2\end{matrix}\right\}\Theta$, — sich Analogieen bei anderen zweibasischen oder zweiatomigen Säuren finden lassen; so ist es gewiss das Natürlichste, die Salicylsäure und ihre Homologen zu den zweibasischen Säuren zu zählen.

Der Bildung der Salicylsäure aus Kohlensäure und Phenylalkohol entspricht die Zerlegung in beide Componenten bei der Destillation mit Alkalien:

$$C_7H_6\Theta_3 = C_6H_6\Theta + C\Theta_2.$$

Die Substitutionsproducte der Salicylsäure erleiden dieselbe Zersetzung und um die Chlor- und Bromsubstitutionsproducte des Phenylalkohols

zu erhalten, hat man nur nöthig, die Chlor- oder Bromsubstitute der Salicylsäure mit Sand und etwas Baryt zu destilliren. Auch die Methyl- und Aethyläther des Phenylalkohols bilden sich bei gleicher Behandlung der sauren Salicylsäureäther:

$$\underset{\text{Methylsalicylsäure.}}{C_7H_5(CH_3)O_3} = \underset{\text{Methyl-Phenyläther.}}{C_6H_5(CH_3)O} + CO_2$$

und auf gleiche Weise werden einige zusammengesetzte Aether des Phenylalkohols gebildet:

$$\underset{\text{Benzoylsalicylsäure.}}{C_7H_5(C_7H_5O)O_3} = \underset{\text{Benzoesäure-Phenyläther.}}{C_7H_5(C_6H_5)O_2} + CO_2.$$

Wird endlich Salicylsäure oder ihre Derivate mit energisch wirkenden Reagentien behandelt, so sind die Producte Kohlensäure und Verbindungen, welche bei derselben Behandlung aus Phenylalkohol entstehen; es wird z. B. bei anhaltendem Kochen mit concentrirter Salpetersäure der Trinitrophenylalkohol und mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium Chloranil aus der Salicylsäure erhalten.

Bei der Behandlung der Salicylsäure mit einem Alkohol und Salzsäure oder Schwefelsäure, wird nicht der neutrale, sondern nur der saure Aether gebildet, der unzersetzt destillirt werden kann, eine Eigenschaft, welche die übrigen sauren Aether zweibasischer Säuren nicht besitzen; erst bei Behandlung der Salze der Aether-Salicylsäuren mit Alkoholjodüren oder der Destillation mit ätherschwefelsauren Salzen bekommt man die neutralen Aether.

Das Verhalten der Salicylsäure gegen Phosphorchlorid ist abweichend von dem der übrigen zweibasischen Säuren; es bilden sich verschiedene Verbindungen (siehe §. 470), auch ein (flüchtiges?) Oxychlorid, $\left.\begin{matrix}H\\ C_7\overset{\prime\prime}{H}_4O\\ Cl\end{matrix}\right\}O$, aber nicht das eigentliche Chlorür $\left.\begin{matrix}C_7H_4O\\ Cl_2\end{matrix}\right\}$; allerdings destillirt ein Chlorür von dieser Zusammensetzung über, giebt aber bei der Zerlegung mit Wasser und Alkalien nicht wieder Salicylsäure, sondern Chlorsalylsäure. — Ebenso ist die Metamorphose bei Einwirkung des Phosphoroxychlorids — in dem zur Anhydridbildung erforderlichen Verhältniss — auf salicylsaures Natrium eine ungewöhnliche, da ausser dem eigentlichen Anhydrid $C_7H_4O_2$ noch eine Verbindung $C_{14}H_{10}O_5$ entsteht, die wie das Anhydrid einer einbasischen Salicylsäure zusammengesetzt ist, $\left.\begin{matrix}C_7\overset{\prime}{H}_5O_2\\ C_7\overset{\prime}{H}_5O_2\end{matrix}\right\}O$. Beide Verbindungen kennt man auch bei der zweiatomigen Milchsäure.

Die Chlorüre der Säuren wirken auf die salicylsauren Salze unter Bildung eines Chlormetalls und einer einbasischen Säure (entsprechend den sauren Aethern), in welcher nämlich 1 At. des typischen Wasserstoffs durch ein Säureradical ersetzt ist; z. B.:

$$\left.\begin{array}{r}\Theta_7 \overset{\prime\prime}{H}_4 \Theta \\ (\Theta_7 H_5 \Theta) H\end{array}\right\} \Theta_3,$$

Benzoyl-Salicylsäure.

in welcher noch 1 At. H durch Metalle ersetzbar ist; bei der Destillation zerfallen viele dieser Verbindungen in Kohlensäure und einen Phenyläther (siehe oben).

Die Aetherarten dieser einbasischen Säuren, also Verbindungen, in denen der noch darin angenommene typische Wasserstoff durch Alkoholradicale ersetzt ist, z. B.:

$$\left.\begin{array}{r}\Theta_7 \overset{\prime\prime}{H}_4 \Theta \\ (\Theta_7 H_5 \Theta)(\Theta H_3)\end{array}\right\} \Theta_2,$$

Benzoyl-Methylsalicyl.

werden aus den Säurechlorüren und den sauren Aethern der Salicylsäure dargestellt; eine entsprechende Verbindung ist bei der Milchsäure bekannt (S. 338). Zu diesen Verbindungen, in welchen mehrere Säureradicale vorkommen, ist auch die Phosphosalicylsäure, $\left.\begin{array}{r}\overset{\prime\prime\prime}{P}\Theta \\ \Theta_7 \overset{\prime\prime}{H}_4 \Theta \\ H_3\end{array}\right\} \Theta_4$, zu zählen, deren Chlorür sich (nach Couper) bei der Destillation der Salicylsäure mit Phosphorchlorid bilden soll; sie könnte beim Erhitzen in $\Theta\,\Theta_2$ und $\left.\begin{array}{r}P\Theta \\ (\Theta_6 H_5) H_2\end{array}\right\} \Theta_3$ zerfallen.

Die Sulfosalicylsäure, aus Salicylsäure und Schwefelsäureanhydrid sich bildend, ist nicht dreibasisch wie die übrigen von zweibasischen Säuren derivirenden Sulfosäuren, sondern zweibasisch; die Bildung erfolgt nach der Gleichung:

$$\left.\begin{array}{r}H \\ \Theta_6 \overset{\prime\prime}{H}_4\end{array}\right\} \Theta \atop \left.\begin{array}{r}\overset{\prime\prime}{\Theta\Theta} \\ H\end{array}\right\} \Theta \;+\; \overset{\prime\prime}{S}\Theta_2, \Theta \;=\; \left.\begin{array}{r}H \\ \Theta_6 \overset{\prime\prime}{H}_4\end{array}\right\} \Theta \atop \left.\begin{array}{r}\overset{\prime\prime}{\Theta\Theta} \\ \overset{\prime\prime}{S}\Theta_2\end{array}\right\} \Theta \atop \left.H\right\} \Theta$$

Die Amide der Salicylsäure zeigen kein abweichendes Verhalten von den Amiden der übrigen zweibasischen Säuren; nur das neutrale Amid, wie schon erwähnt, ist noch nicht dargestellt, denn durch Einwirkung des Ammoniaks auf den neutralen Aether erfolgte die Zersetzung nur bis zur Bildung des Salicylaminsäureäthers, $\left.\begin{array}{r}H \\ H \\ \Theta_7 \overset{\prime\prime}{H}_4 \Theta\end{array}\right\} N \atop \left.\Theta_2 H_5\right\} \Theta$, der vielleicht bei länger dauernder Behandlung in das neutrale Amid übergeht. Die bequeme Methode das Amid aus dem Chlorür mit Ammoniak zu bereiten, konnte wegen des Fehlens dieses Chlorürs unter den Salicylsäureverbindungen noch nicht versucht werden.

Die beim Genuss der Salicylsäure im Harn sich findende Salicylursäure, $\Theta_9 H_9 N \Theta_4$, ist sicher eine zweibasische Säure, deren neutrale

Salze ebenso wie bei der Salicylsäure nur bei Anwendung besonderer Manipulationen zu bekommen sind; sie leitet sich, weil das Radical Salicyl zweibasisch ist, von einem anderen Typus als die Hippursäure ab:

$$\left.\begin{array}{l}H\\H\\H\end{array}\right\}N \quad \left.\begin{array}{l}H\\H\end{array}\right\}, \quad \left.\begin{array}{l}H\\H\end{array}\right\}\Theta \qquad \left.\begin{array}{r}H\\C_7H'_5\Theta\\C''\Theta\\C''H_2\\H\end{array}\right\}\begin{array}{l}N\\ \\ \Theta\end{array} ;$$

Typus. Hippursäure.

$$\left.\begin{array}{l}H\\H\\H\end{array}\right\}N \quad \left.\begin{array}{l}H\\H\end{array}\right\}, \quad \left.\begin{array}{l}H_2\\H_2\end{array}\right\}\Theta_2 \qquad \left.\begin{array}{r}H\\C''\Theta\\C''H_2\\C_7H''_4\Theta\\H_2\end{array}\right\}\begin{array}{l}N\\ \\ \Theta_2\end{array} .$$

Typus. Salicylursäure.

In demselben Verhältniss wie die Milchsäure zum Alanin oder die Leucinsäure zum Leucin, ferner die Benzlactinsäure zum Benzalanin, steht auch die Salicylsäure zu einer anderen Verbindung, zur Anthranilsäure:

$C_3H_6\Theta_3$ — $C_3H_7N\Theta_2$.
Milchsäure. Alanin.

$C_7H_6\Theta_3$ — $C_7H_7N\Theta_2$.
Benzlactinsäure. Benzalanin.

$C_7H_6\Theta_3$ — $C_7H_7N\Theta_2$.
Salicylsäure. Anthranilsäure.

Aus den stickstoffhaltigen Verbindungen werden durch Einwirkung der salpetrigen Säure die danebenstehenden Säuren erhalten; die drei stickstoffhaltigen Verbindungen zerlegen sich bei der Destillation für sich oder mit Baryt in Kohlensäure und eine Aminbase — Aethylamin und Phenylamin —; die stickstoffhaltigen Verbindungen verbinden sich mit Säuren und vertauschen 1 At. H gegen Metalle. (Obgleich nur Salze der Anthranilsäure dargestellt worden sind, in welchen 1 At. H durch ein Metall ersetzt ist, reagiren ihre Aether doch sauer, zersetzen kohlensaure Salze und bilden durch Austausch noch eines Atom H gegen Metalle ätheranthranilsaure Salze; dieses deutet auf eine Bibasicität der Anthranilsäure.)

Ueber den Zusammenhang der Salicylsäure mit einigen anderen Säuregruppen ist durch die Ueberführung der Jodsalicylsäure in Carbobrenzcatechinsäure und der Dijodsalicylsäure in die Gallussäure viele Aufklärung gewonnen, es ist besonders das Verhalten dieser Säuren in höherer Temperatur merkwürdig:

Benzoesäure, $C_7H_6\Theta_2 = C\Theta_2 + C_6H_6$, Benzol;
Salicylsäure, $C_7H_6\Theta_3 = C\Theta_2 + C_6H_6\Theta$, Phenylalkohol;
Carbobrenzcatechinsäure, $C_7H_6\Theta_4 = C\Theta_2 + C_6H_6\Theta_2$, Brenzcatechin;
Gallussäure, $C_7H_6\Theta_5 = C\Theta_2 + C_6H_6\Theta_3$, Pyrogallussäure.

§. 467. **Salicylsäure (Spirsäure)**, $C_7H_6\Theta_3 \; \left(\left.\begin{array}{c}C_6H''_4\\C''\Theta\\H_2\end{array}\right\}\Theta_2\right)$. — Sie wurde 1839 von Piria (Ann. 30, 165) beim Schmelzen der sali-

cyligen Säure mit Kalihydrat entdeckt. — Sie findet sich in den Blüthen der Spiraea ulmaria (Löwig und Weidmann, Journ. f. prakt. Chem. 19, 236) und als Methylsalicylsäure im Oel von Gaultheria procumbens (Cahours, Ann. 48, 60), bildet sich aus der salicyligen Säure durch Oxydation mit schmelzendem Kalihydrat (Piria l. c.) oder wässriger Chromsäure oder Erhitzen des salicyligsauren Kupfers auf 220° (Ettling, Ann. 53, 77), beim Schmelzen des Salicins (Gerhardt, Journ. f. prakt. Chem. 28, 87. Marchand, ibid. 26, 396), des Indigblaues (Cahours, Ann. 52, 343) und der Cumarinsäure (Delalande, Ann. 45, 336) mit Kalihydrat; beim Erhitzen des benzoesauren Kupfers (§. 427. Vielleicht nach der Formel:

$$3\,\text{Є}_7H_5Cu\Theta_2 = \text{Є}_7H_5Cu\Theta_3 + \text{Є}_{13}H_{10}\Theta_2 + \text{Є}\Theta + 2\,Cu.$$

Benzoesaures Kupfer. Salicylsaures Kupfer. Benzoesäure-Phenyläther.

Die übrigen Producte würden dann durch secundäre Zersetzungen entstehen) (Ettling, Ann. 53, 87); bei Behandlung der Anthranilsäure mit salpetriger Säure (Gerland, Ann. 86, 143); beim Einleiten von Kohlensäure in Phenylalkohol während sich Natrium in demselben auflöst (Kolbe und Lautemann, Ann. 113, 125; 115, 201). Beim Kochen der Verbindung $\left.\begin{matrix}\text{Є}_7''H_4\\(\text{Є}_6H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$ (S. 841) mit wässrigem Kali, nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}\text{Є}_7H_4\\(\text{Є}_6H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2 + 5\,H_2\Theta = 2\,\text{Є}_6H_6\Theta + \text{Є}_7H_6\Theta_3 + 2\,H$$

(Gerhardt, Ann. 108, 219).

Gaultheriaöl wird mit concentrirter Kalilauge so lange gekocht, als noch Holzgeist entweicht, der Rückstand mit Salzsäure zerlegt und die abgeschiedene Salicylsäure nach dem Waschen mit kaltem Wasser aus heissem Wasser oder aus Weingeist umkrystallisirt. — In schmelzendes Kalihydrat wird Salicin eingetragen und so lange erhitzt, als sich bei überschüssigem Kalihydrat noch Wasserstoff entwickelt und die Masse nur noch schwach gelblich erscheint; aus der Lösung des Rückstandes in Wasser wird mit Salzsäure die Salicylsäure gefällt.

In gelinde erhitzten Phenylalkohol, der den Boden einer Digerirflasche etwa 1 Zoll hoch bedeckt, leitet man trockne Kohlensäure, während zu gleicher Zeit kleine Stücke Natrium hineingeworfen werden; sobald sich die Masse durch Abscheidung eines krystallinischen Niederschlags verdickt, muss man beständig umrühren. Beim Uebergiessen der steifen Masse mit Wasser und Salzsäure entweicht Kohlensäure und es scheidet sich Phenylalkohol ab, der die meiste Salicylsäure gelöst enthält; man schüttelt mit einer gesättigten Lösung von kohlensaurem Ammonium, concentrirt die wässrige Lösung, filtrirt nach dem Eintreten der sauren Reaction von etwas Harz und fällt aus dem Filtrat mit Salzsäure die Salicylsäure.

Die Salicylsäure krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten der weingeistigen Lösung in grossen, vierseitigen Säulen, aus heisser, wässriger Lösung in langen Nadeln, schmilzt bei 159°, erstarrt wieder bei 157°, lässt sich bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimiren, zerfällt aber bei raschem Erhitzen und besonders leicht nach dem Mengen mit Glaspulver oder Kalk, in Phenylalkohol und Kohlensäure, löst sich leicht in Weingeist, Aether und kochendem Wasser, schwer in kaltem Wasser.

Mit Natriumamalgam giebt die saure Lösung der Salicylsäure salicylige Säure und andere Producte.

Die Salicylsäure liefert bei Behandlung mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure Ameisensäure.

Bei Einwirkung von Chlor und Brom werden 1, 2 oder 3 At. H substituirt. Jod wirkt auf die wässrige Lösung der Salicylsäure nur in der Wärme ein und bildet beim Zusammenschmelzen mit trockner Salicylsäure verschiedene Jodsubstitutionsproducte und einen rothen amorphen Körper (siehe Salicylsäureanhydrid). Concentrirte Salpetersäure und eine Mischung derselben mit Schwefelsäure verwandeln die Salicylsäure in der Kälte in Nitrosalicylsäure, beim Erwärmen in Pikrinsäure und Kohlensäure. Schwefelsäureanhydrid verbindet sich mit ihr zu Sulfosalicylsäure. Salzsäure und chlorsaures Kalium bilden Chloranil.

Beim Erhitzen der Salicylsäure (oder des Gaultheriaöls) mit Phosphorchlorid auf 180° bis 200° geht Phosphoroxychlorid über und der Rückstand giebt mit Wasser nur Salicylsäure; unterwirft man der Destillation, so liefert das Destillat mit Wasser nur Chlorsalylsäure und es enthält ausser dem Chlorsalylchlorür und Phosphoroxychlorid noch Phosphorchlorür (Kekulé, Ann. 117, 148): dass bei dieser Destillation Chlorsalylchlorür (Chlorür der Chlorbenzoesäure) auftritt, fand schon Chiozza (Ann. 83, 318). Zugleich sollen nach Kolbe (Ann. 115, 183) neben Chlorsalylchlorür noch Salicylchlorür und auch eine Verbindung $C_7H_4Cl_4$ im Destillat sein. Couper endlich will das Chlorür der Phosphosalicylsäure bei der gleichen Operation erhalten haben (Ann. 109, 369), welches aber Kekulé (l. c.) nicht bestätigt fand; vielmehr beobachtete der letztere, dass bei 280° Verkohlung des Retorteninhalts eintrat, während das Chlorür der Phosphosalicylsäure bei 285° bis 295° überdestilliren soll. — Im Organismus verwandelt sich die Salicylsäure in Salicylursäure.

Die Salicylsäure färbt Lösungen des Eisenoxyds tief violett. — Die sauren Salze der Salicylsäure sind vorzüglich von Cahours (Ann. 52, 340) und Piria (Jahresber. 1855, 485) untersucht; letzterer stellte auch zuerst die neutralen Salze dar.

Salicylsaures Ammonium. Saures, $C_7H_5(NH_4)O_3$. In Wasser leicht lösliche Krystalle. — Salicylsaures Kalium. Saures, $2(C_7H_5KO_3) + H_2O$. In Wasser, Weingeist und Aether lösliche, seideglänzende Nadeln, die bei 175° das Krystallwasser verlieren. — Salicylsaures Barium. Neutrales, $C_7H_4Ba_2O_3 + 2H_2O$. Starkes Barytwasser wird zu einer kochenden concentrirten Lösung des sauren Salzes gefügt, worauf sich weisse Krystallblättchen abscheiden. Nach dem Umkrystallisiren aus viel heissem Wasser kleine, concentrisch gruppirte, weisse Nadeln, die alkalisch reagiren, an der Luft Kohlensäure anziehen und bei 140° das Krystallwasser verlieren. — Saures, $2(C_7H_5BaO_3) + H_2O$. Salicylsäure wird mit kohlensaurem Barium und Wasser gekocht. Leicht lösliche, seideglänzende, strahlig vereinigte Nadeln, die erst bei 218° das Krystallwasser vollständig verlieren. — Wird Jodtinctur zur Lösung des sauren Salzes gefügt, so verschwindet die Farbe der ersteren nicht; die kalt gesättigte Lösung des neutralen Salzes wird durch Jodtinctur sofort zersetzt und Salzsäure fällt aus der von etwas überschüssigem Jod noch schwach gelblichen Lösung ein Gemenge von Salicylsäure, Mono-, Di- und Trijodsalicylsäure (Kolbe und Lautemann, Ann. 115, 175). — Salicylsaures Calcium,

Neutrales, $C_7H_4Ca_2O_3 + H_2O$. Eine heisse mit Zucker vermischte Lösung des sauren Salzes wird mit einer siedenden Lösung des Kalks in Zuckerwasser vermischt. Schweres, aus glänzenden Körnchen bestehendes Krystallpulver; in Wasser ist es fast unlöslich und von Kohlensäure wird es zersetzt. Das Krystallwasser entweicht bei 180°. — Saures, $C_7H_5CuO_3 + H_2O$. Aus kohlensaurem Calcium und wässriger Salicylsäure dargestellt bildet es grosse, in Wasser ziemlich lösliche Oktaeder. — Salicylsaures Blei. Neutrales, $C_7H_4Pb_2O_3$. Schwerer krystallinischer Niederschlag, der durch basisch essigsaures Blei in einer Lösung des sauren Salzes hervorgebracht wird. — Saures, $2(C_7H_5PbO_3) + H_2O$. Bleizucker fällt die concentrirte Lösung des salicylsauren Ammoniums; der Niederschlag in heissem Wasser gelöst schiesst in schönen durchsichtigen Krystallen wieder an. — Salicylsaures Kupfer. Neutrales, $C_7H_4Cu_2O_3 + H_2O$. Gelbgrünes, leichtes Pulver, das beim Erhitzen des sauren Salzes mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Wasser zurückbleibt; bei 180° wird es zersetzt. — Saures, $C_7H_5CuO_3 + 2H_2O$. Das saure Bariumsalz wird mit schwefelsaurem Kupfer zersetzt und das Filtrat verdunstet; lange blaugrüne Nadeln, die unter 100° das Krystallwasser verlieren und olivenfarben werden, über 100° schmelzen und Salicylsäure entwickeln. In Wasser, Weingeist und Aether sind sie leicht löslich, beim Kochen mit wenig Wasser verwandeln sie sich in eine harzähnliche Masse und zerlegen sich in freie Säure und das neutrale Salz. — Salicylsaures Kupfer-Kalium, $C_7H_4CuKO_3 + 2H_2O$. Salicylsäure wird unter Umrühren in eine Lösung von weinsaurem Kupfer in Kalilauge eingetragen, der gebildete Krystallbrei abgepresst und aus warmem Wasser umkrystallisirt. Leicht lösliche, kleine, smaragdgrüne Tafeln. Chlorbarium fällt aus ihrer Lösung salicylsaures Kupfer-Barium. — Salicylsaures Silber. Saures, $C_7H_5AgO_3$. Aus heisser, wässriger Lösung krystallisirt es in glänzenden Nadeln. — Aether der Salicylsäure siehe §. 468.

Chlorsalicylsäure, $C_7H_5ClO_3$ (Cahours, Ann. 52, 333). — Sie bildet sich, wenn man Chlor auf überschüssige trockne Salicylsäure einwirken lässt, ist dann aber schwierig von der unveränderten Salicylsäure zu trennen. Ferner wenn Chlor nicht im Ueberschuss durch eine wässrige Lösung des salicylsauren Kaliums geleitet wird; die Flüssigkeit färbt sich braun, setzt einen grauen Bodensatz ab und Salzsäure bringt jetzt einen weissen, grösstentheils aus Chlorsalicylsäure bestehenden Niederschlag hervor.

Bichlorsalicylsäure, $C_7H_4Cl_2O_3$ (Cahours l. c.). — Chlor lässt man im Ueberschuss auf gepulverte Salicylsäure einwirken oder leitet durch die wässrige Lösung des salicylsauren Kaliums so lange Chlor, als noch ein Niederschlag (bichlorsalicylsaures Kalium) entsteht. Dieser Niederschlag wird mit etwas Wasser gewaschen, aus schwachem Weingeist umkrystallisirt und mit Salzsäure zerlegt. — Die abgeschiedene Bichlorsalicylsäure krystallisirt aus concentrirter weingeistiger Lösung in weissen Nadeln und Schuppen aus verdünnter bei freiwilliger Verdunstung in ausgebildeten, harten Oktaedern, löst sich leicht in Weingeist und Aether, wenig in siedendem Wasser, in gelinder Wärme auch in Schwefelsäure und fällt daraus beim Erkalten zum Theil wieder nieder. Salpetersäure löst sie beim Kochen vollständig und beim Erkalten scheiden sich gelbe Blätter ab. Bei wiederholter Destillation mit Sand und wenig Baryt zerfällt sie in Kohlensäure und Bichlorphenylalkohol. — Das Ammoniumsalz und Kaliumsalz, $C_7H_3Cl_2KO_3$, sind wenig löslich in Wasser, das Bleisalz und Silbersalz sind weisse Niederschläge.

Bromsalicylsäure, $C_7H_5BrO_3$ (Cahours l. c.). — Brom wird tropfenweise und unter fortwährendem Reiben zu Salicylsäure gefügt, und damit aufgehört, wenn noch etwas Salicylsäure unverändert geblieben ist; letztere entfernt man durch Waschen mit kaltem Weingeist und löst den Rückstand in kochendem Weingeist. — Die Bromsalicylsäure krystallisirt in farblosen,

harten, glänzenden Prismen, löst sich leicht in Weingeist und Aether, besonders in der Wärme, wenig in kochendem Wasser, schmilzt in nicht sehr hoher Temperatur und zersetzt sich bei der Destillation; durch wiederholte Destillation mit Sand und etwas Baryt wird sie vollständig in Kohlensäure und Bromphenylalkohol zerlegt. Ihre Salze mit alkalischer Basis sind weniger löslich, als die salicylsauren. In Eisenoxydlösungen bringt sie eine violette Färbung hervor.

Bibromsalicylsäure, $\text{C}_7H_4Br_2\text{O}_3$ (Cahours l. c.). — Ueberschüssiges Brom lässt man so lange auf Salicylsäure einwirken, bis sich keine Reaction mehr zeigt, wäscht mit Wasser, löst in heissem Ammoniak, zerlegt das beim Erkalten herauskrystallisirende Ammoniumsalz mit Salzsäure und reinigt die abgeschiedene Bibromsalicylsäure durch Umkrystallisiren aus heissem Weingeist. — Ueberschüssiges Brom fällt aus der Lösung des salicylsauren Kaliums bibromsalicylsaures Kalium. — Die Bibromsalicylsäure krystallisirt in farblosen Prismen, löst sich kaum in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, schmilzt bei etwa 150° und zerfällt bei mehrmaliger Destillation mit Sand und Baryt in Kohlensäure und Bibromphenylalkohol. Kochende Salpetersäure verwandelt sie in gelbe, der Pikrinsäure gleichende Krystalle. Die Salze mit alkalischer Basis sind noch weniger löslich als die der Bromsalicylsäure.

Tribromsalicylsäure, $\text{C}_7H_3Br_3\text{O}_3$ (Cahours l. c.). — Die vorige Säure wird im feingepulverten Zustande mit überschüssigem Brom 25 bis 30 Tage dem Sonnenlicht ausgesetzt, das Product mit Wasser gewaschen und wiederholt aus Weingeist umkrystallisirt. — Kleine, gelbliche, harte, leicht pulverisirbare Prismen, in Wasser nicht, in Weingeist ziemlich, in Aether leicht löslich und bei der Destillation mit Sand und Baryt in Tribromphenylalkohol, Kohlensäure und eine ölige Substanz zerfallend. Kochende Salpetersäure verwandelt sie in eine gelbe krystallinische Masse. — Das Ammonium-, Kalium- und Natriumsalz sind fast unlöslich in kaltem Wasser, das Silbersalz ist ein orangerother, das Bleisalz ein gelber Niederschlag.

Jodsalicylsäure (Kolbe und Lautemann, Ann. 115, 198). — Ein Gemenge von Jod-, Bijod- und Trijodsalicylsäure entsteht beim Eintropfen von Jodtinctur in eine Lösung des neutralen salicylsauren Bariums, der mit Salzsäure erhaltene Niederschlag giebt mit kochendem Wasser Auszüge, von welchen der erstere besonders reich an Salicylsäure, die folgenden an Jodsalicylsäure und Bijodsalicylsäure sind, und ungelöst bleibt Trijodsalicylsäure; eine scharfe Trennung lässt sich auf diesem Wege nicht erreichen.

Die Dijodsalicylsäure giebt mit kohlensaurem Kalium Gallussäure (§. 349. Lautemann, Ann. 118, 124); die Jodsalicylsäure liefert bei gleicher Behandlung Carbobrenzcatechinsäure, die mit der Protocatechinsäure (§. 357) isomer, wahrscheinlich sogar identisch ist und sich bei trockner Destillation auch zerlegt in Kohlensäure und Brenzcatechin (Lautemann, Ann. 118, 372).

Nitrosalicylsäure (Indigsäure, Anilsäure), $\text{C}_7H_5(N\text{O}_2)\text{O}_3$, oder $2(\text{C}_7H_5(N\text{O}_2)\text{O}_3) + 3H_2\text{O}$. — Sie wurde schon früh (1806) von Fourcroy und Vauquelin aus Indigo mit Salpetersäure darge-

stellt, später auf demselben Wege von Chevreul, Buff (Schweigger's Journ. 51, 38; 54, 163) und Dumas (Ann. 9, 79; 39, 59) erhalten und von Letzterem zuerst die Zusammensetzung richtig ermittelt; Gerhardt (Journ. f. prakt. Chem. 25, 256) war der Erste, der sie für Nitrosalicylsäure ansprach; Marchand (ibid. 26, 397) und Gerhardt (ibid. 28, 95) stellten sie zuerst aus Salicylsäure mit Salpetersäure und Piria (Ann. 56, 35; 97, 253) aus Salicin mit Salpetersäure dar; diese aus Salicin dargestellte Säure wurde von Piria Anilotinsäure genannt und für verschieden von der Nitrosalicylsäure gehalten, aber Major (Jahresber. 1854, 628) und Strecker (Ann. 105, 299) bewiesen die Identität beider Säuren. Endlich hat Hofmann (Ann. 115, 279) sie bei Einwirkung der salpetrigen Säure auf Isatin gewonnen.

In ein kochendes Gemisch von 1 Th. concentrirter Salpetersäure und 10 bis 15 Th. Wasser trägt man so lange gepulverten (möglichst reinen) Indigo, als noch Gasentwickelung erfolgt, filtrirt nach längere Zeit fortgesetztem Kochen die heisse Flüssigkeit und zieht den Rückstand noch mehrere Male mit heissem Wasser aus. Beim Stehen der heissen Filtrate setzt sich unreine Nitrosalicylsäure ab, die man in heissem Wasser löst und mit kohlensaurem Blei in kleinen Portionen so lange versetzt, als sich noch Kohlensäure entwickelt; das warme Filtrat liefert nach einigen Minuten rothe Oeltropfen und aus der davon abgegossenen Flüssigkeit krystallisirt nach einiger Zeit nitrosalicylsaures Blei, von welchem durch Verdunsten der Mutterlauge noch mehr gewonnen wird; die warme Lösung des Bleisalzes zerlegt man endlich mit Salpetersäure. — In einem abgekühlten Gefäss übergiesst man unter Umrühren Salicylsäure mit rauchender Salpetersäure, wäscht mit kaltem Wasser und löst das harzige Product in kochendem Wasser (Gerhardt). — 1 Th. Salicin wird mit 10 Th. Salpetersäure von 1,16 spec. Gew. unter Schütteln gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur in einem verschlossenen Gefässe 8 Tage stehen gelassen; die ausgeschiedenen Krystalle treten an Aether Nitrosalicylsäure ab, während Helicin ungelöst bleibt (Piria, Major, Strecker).

Die Nitrosalicylsäure schiesst zuweilen in langen Nadeln mit Krystallwasser an — z. B. bei raschem Verdunsten der ätherischen Lösung —, welche schon über Schwefelsäure das Krystallwasser verlieren, oder auch in wasserfreien Nadeln oder Tafeln; sie löst sich leicht in Weingeist, Aether, in etwa 35 Th. kochendem Wasser und in 1538 Th. kaltem Wasser, schmilzt in gelinder Wärme und krystallisirt beim Erkalten in sechsseitigen Tafeln, sublimirt bei gelindem Erhitzen unverändert, zersetzt sich aber bei raschem Erhitzen. — Die heisse wässrige Lösung giebt mit Chlor oder Salzsäure und chlorsaurem Kalium Chloranil, mit Chlorkalk Chlorpikrin; beim Kochen mit Salpetersäure entsteht Pikrinsäure, von Schwefelammonium wird sie beim Kochen energisch zersetzt und mit Wasserstoff im Entstehungsmoment in Berührung löst sie sich mit blutrother Farbe in Wasser und setzt nach einiger Zeit rothe Flocken ab. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich ohne Zersetzung. Die Salze sind häufig gelb gefärbt und röthen die Lösungen des Eisenoxyds. — Nitrosalicylsaures Kalium. Saures, $C_7H_4Ba(NO_2)O_3$. Hellgelbe, in kaltem Wasser und Weingeist wenig lösliche Krystalle. — Nitrosalicylsaures Barium. Neutrales, $C_7H_3Ba_2(NO_2)O_3 + 3H_2O$. Das saure Salz wird mit Barytwasser gekocht oder die heisse Lösung desselben mit Ammoniak gefällt. Gelbes Pulver, in kaltem Wasser wenig, in heissem mehr löslich; verliert bei 140° $2H_2O$. — Saures, $C_7H_4Ba(NO_2)O_3 + 2H_2O$. Büschelförmig vereinigte, gelbe Nadeln,

die bei 100° das Krystallwasser verlieren. — Nitrosalicylsaures Blei. Neutrales, $2(\mathrm{C_7H_3Pb_2(NO_2)O_3}) + \mathrm{H_2O}$. Bei Behandlung des neutralen Salzes mit heissem Ammoniak bleibt es als dunkelgelbes, unlösliches Pulver. — Saures, $2(\mathrm{C_7H_4Pb(NO_2)O_3}) + \mathrm{H_2O}$. Heisse, wässrige Nitrosalicylsäure wird so lange mit kohlensaurem Blei vermischt, als Aufbrausen erfolgt; beim Erkalten des heissen Filtrats setzen sich undeutliche gelbe Krystalle ab, die in Wasser löslicher sind als die freie Säure. — Nitrosalicylsaures Silber. Saures, $\mathrm{C_7H_4Ag(NO_2)O_3}$. Hellgelber Niederschlag, der das Ammoniumsalz in salpetersaurer Silberlösung hervorbringt; aus heissem Wasser krystallisirt es in gelben, sternförmig vereinigten Nadeln.

Binitrosalicylsäure, $\mathrm{C_7H_4(NO_2)_2O_3 + H_2O}$. — Von Cahours 1849 (Ann. 69, 230) aus Binitromethylsalicylsäure mit Kali abgeschieden und von Stenhouse (Ann. 78, 1) durch Erwärmen des wässrigen Extractes der Zweige von Populus balsamifera und nigra mit verdünnter Salpetersäure dargestellt. — Die saure Flüssigkeit wird im Wasserbade verdunstet, der Rückstand in heissem Wasser gelöst, filtrirt, wieder verdunstet und mit kohlensaurem Kalium neutralisirt; es entsteht ein Niederschlag von pikrinsaurem und binitrosalicylsaurem Kalium, von welchen sich das letztere schon in der Kälte in kohlensaurem Kalium löst und dann durch Kochen mit überschüssiger Salzsäure zersetzt wird; die Säure wird schliesslich durch häufiges Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt. — Binitromethylsalicylsäure kocht man einige Minuten mit concentrirter Kalilauge, worauf sich neutrales, binitrosalicylsaures Kalium in rothen Krystallen abscheidet; verdünnte Salpetersäure zerlegt es beim Kochen nur unter Bildung des sauren Salzes, frei von Kalium erhält man die Säure durch Lösen des neutralen Salzes in 50° (bei 100° tritt Zersetzung ein) warmer concentrirter Schwefelsäure und Vermischen mit Wasser. — Seideglänzende Nadeln oder farblose, harte Säulen, die kaum in kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser und schwierig in Alkohol und Aether löslich sind, das Krystallwasser im Vacuum verlieren, beim gelinden Erhitzen schmelzen und unzersetzt sublimiren. Die Binitrosalicylsäure wird von kochender Salpetersäure in Pikrinsäure, von Salzsäure und chlorsaurem Kalium in Chloranil und beim Kochen mit Wasser und Chlorkalk in Chlorpikrin verwandelt. — Eisenoxydlösungen werden roth gefärbt.

Binitrosalicylsaures Kalium. Neutrales, $2(\mathrm{C_7H_2K_2(NO_2)_2O_3}) + \mathrm{H_2O}$. Schöne gelbrothe Nadeln, die sich bei anhaltendem Kochen mit Kali zu zersetzen scheinen. — Saures, $\mathrm{C_7H_3K(NO_2)_2O_3}$. Das vorige Salz liefert beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure diese Verbindung in kleinen citronengelben Krystallen, welche sich wenig in kaltem Wasser, nicht in Weingeist und Aether lösen. — Binitrosalicylsaures Barium. Neutrales, $2(\mathrm{C_7H_2Ba_2(NO_2)_2O_3}) + \mathrm{H_2O}$. Sehr kleine Krystalle, welche kochendes Barytwasser aus der heissen wässrigen Lösung der Säure fällt. — Saures, $\mathrm{C_7H_3Ba(NO_2)_2O_3}$. Man setzt nur so lange heisses Barytwasser zur kochenden Säurelösung, als der Niederschlag beim Umschütteln noch wieder verschwindet; beim Erkalten setzen sich Krystallkörner ab. — Binitrosalicylsaures Silber. Saures, $\mathrm{C_7H_3Ag(NO_2)_2O_3}$. Kleine Krystallkörner, aus der Lösung des kohlensauren Silbers in der heissen wässrigen Säure sich absetzend.

Sulfosalicylsäure, $\left.\begin{array}{l}\mathrm{\overset{\prime\prime}{C_6}H_4} \\ \mathrm{\overset{\prime\prime}{C}O} \\ \mathrm{\overset{\prime\prime}{S}O_2} \\ \mathrm{H_2}\end{array}\right\}\mathrm{O_3}$ (Mendius, Ann. 103, 39). — Auf trockne gepulverte Salicylsäure leitet man die Dämpfe des Schwefelsäureanhydrids, löst die gebildete gummiartige Masse in Wasser, sättigt mit kohlensaurem

Barium und verdunstet das Filtrat; aus den dann anschiessenden Krystallen des sulfosalicylsauren Bariums scheidet man mit Schwefelsäure die Sulfosalicylsäure ab. — Die Sulfosalicylsäure krystallisirt beim Verweilen der concentrirten wässrigen Lösung über Schwefelsäure in langen, concentrisch gruppirten, seideglänzenden Nadeln, die an der Luft Feuchtigkeit anziehen und in jedem Verhältniss in Wasser, Weingeist und Aether löslich sind, bei 120° schmelzen, beim Erkalten zu einer strahligen Masse wieder erstarren und in höherer Temperatur sich zersetzen unter Auftreten von Salicylsäure und Phenylalkohol. Die Sulfosalicylsäure kann mit Salzsäure oder Salpetersäure ohne Zersetzung gekocht werden, beim Erhitzen mit einer Mischung beider zeigen sich jedoch Krystalle von Chloranil. Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure scheint eine Disulfosäure zu entstehen, wahrscheinlich Disulfophenolsäure. Die Lösungen des Eisenoxyds werden von Sulfosalicylsäure violett gefärbt.

Die Sulfosalicylsäure ist zweibasisch. Ihre Salze verlieren das Krystallwasser erst zwischen 180° und 200°.

Sulfosalicylsaures Ammonium ist nicht in fester Form bekannt. — Sulfosalicylsaures Kalium. Neutrales, $C_7H_4K_2SO_6 + 2H_2O$. Aus heissem Weingeist in kleinen Krystallgruppen anschiessend, die in Wasser sehr löslich sind. — Saures, $C_7H_5KSO_6 + 2H_2O$. Feine, zu grossen Kugeln vereinigte Nadeln, leicht in Wasser, nicht in Weingeist löslich. — Sulfosalicylsaures Kalium-Natrium, $C_7H_4KNaSO_6 + 4H_2O$. Kleine, stark seideglänzende Prismen. — Sulfosalicylsaures Barium. Neutrales, $C_7H_4Ba_2SO_3 + 3H_2O$. Kleine concentrisch gruppirte harte Krystalle oder weiche seideglänzende Nadeln, oder weiche rundliche Warzen, in heissem Wasser leicht, in kaltem weniger, in Weingeist und Aether nicht löslich. — Saures, $C_7H_5BaSO_6 + 2H_2O$. Gut ausgebildete, durchsichtige Prismen, die sich leicht in Wasser, nicht in Alkohol lösen. — Sulfosalicylsaures Blei. Neutrales, $C_7H_4Pb_2SO_6$. Kleine Warzen, die wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich sind. — Sulfosalicylsaures Silber. Neutrales, $C_7H_4Ag_2SO_6 + H_2O$. Silberoxyd wird in eine heisse concentrirte Lösung der Sulfosalicylsäure eingetragen; beim Erkalten bildet sich eine Gallerte, welche sich nach einiger Zeit in ein schweres, aus kleinen runden Kugeln bestehendes Pulver verwandelt; in kaltem Wasser ist es schwer, in heissem leicht löslich.

Sulfosalicylsäure-Aethyläther, $C_7H_4(C_2H_5)_2SO_6$. — Er bildet sich aus dem Silbersalz und Jodäthyl, aber nicht beim Einleiten von Salzsäuregas in eine weingeistige Lösung der Sulfosalicylsäure. — Aus heissem Weingeist setzt er sich in kleinen, weissen, seideglänzenden Krystallen ab, löst sich nicht in Wasser, schmilzt bei 56° und lässt sich mit Wasserdämpfen überdestilliren. Mit weingeistigem Ammoniak auf 100° erhitzt bildet er einen neutralen, braunen Syrup, der sich in Wasser, nicht in Aether löst.

§. 468. Salicylsäureäther. — Die neutralen Aether der Salicylsäure sind noch wenig untersucht. Cahours (Ann. 92, 315) stellte den Methyläther, $\left.\begin{matrix}C_7H_4O\\(CH_3)_2\end{matrix}\right\}O_2$, den Aethyl-Methyläther, $\left.\begin{matrix}C_7H_4O\\(C_2H_5)(CH_3)\end{matrix}\right\}O_2$, und Amyl-Methyläther, $\left.\begin{matrix}C_7H_4O\\(C_5H_{11})(CH_3)\end{matrix}\right\}O_2$, aus methylsalicylsaurem Kalium und Jodmethyl, Jodäthyl und Jodamyl dar, die er in zugeschmolzenen Röhren erhitzte. Es sind neutrale Verbindungen, von welchen die erste bei 248°, die zweite bei 262°, die dritte über 300° siedet.

Bei Einwirkung der genannten Alkoholjodüre auf die Kaliumverbindungen der Aethylsalicylsäure wurden entsprechende Verbindungen gewonnen.

Methylsalicylsäure, Gaultheriaöl, $\left.\begin{matrix} C_7H_4O \\ (CH_3)H \end{matrix}\right\} O_2$. — Von Cahours wurde 1843 das Wintergreenöl (von Gaultheria procumbens) für Methylsalicylsäure erkannt und gleichzeitig diese Verbindung aus Holzgeist und Salicylsäure dargestellt; die Methylsalicylsäure wurde noch vorzüglich von Procter (Ann. 43, 66) und Gerhardt (Ann. 89, 362) untersucht.

Man unterwirft das Gaultheriaöl der Destillation und sammelt das bei 223° Uebergehende als reine Methylsalicylsäure. — 2 Th. Salicylsäure und 2 Th. Holzgeist werden mit 1 Th. concentrirter Schwefelsäure destillirt. — Farbloses, angenehm riechendes und süss gewürzhaft schmeckendes Oel, das bei 223°,7 siedet und bei 0° das spec. Gew. 1,1969 besitzt. Es löst sich wenig in Wasser, leicht in Weingeist und Aether. Die wässrige Lösung färbt Eisenoxydlösungen violett.

Von Chlor und Brom werden je nach der angewandten Menge dieser Stoffe 1 oder 2 At. H substituirt, Salpetersäure erzeugt Nitromethylsalicylsäure und eine Mischung von concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure Bi- oder Trinitromethylsalicylsäure. Beim Erhitzen mit Phosphorchlorid auf 160° entwickeln sich Chlormethyl, Salzsäure und wenig Phosphorchlorid und der Rückstand enthält Salicylchlorür und andere Verbindungen (Gerhardt, l. c. und Traité de Chimie 3, 343). Wird die Methylsalicylsäure mit Phosphorchlorid destillirt, so bilden sich nach Couper (Ann. 109, 369) dieselben Producte, wie bei gleicher Behandlung der Salicylsäure (vergl. §. 470). Die Chlorüre der Säuren erzeugen unter Salzsäureentwickelung eigenthümliche Verbindungen, z. B. Benzoylchlorür die Verbindung: $\left.\begin{matrix} C_7H_4O \\ (CH_3)(C_7H_5O) \end{matrix}\right\} O_2$ (Gerhardt).
Benzoyl-Salicylsäure-Methyläther.

Bei der Destillation mit Baryt entstehen Anisol und kohlensaures Barium. Ammoniak zerlegt die Methylsalicylsäure in Salicylaminsäure und Holzgeist. Mit Aethylamin und Biäthylamin bilden sich salicylsaure Salze dieser Basen; Anilin ist auch bei 250° ohne Einwirkung. Kalium entwickelt aus der erwärmten Methylsalicylsäure ein Gas, die Masse erstarrt und entzündet sich nach einiger Zeit. In der Kälte erzeugen concentrirte Kalilauge oder Natronlauge Niederschläge von methylsalicylsaurem Kalium und Natrium, beim Erwärmen bildet sich salicylsaures Salz und Methylalkohol wird in Freiheit gesetzt.

Methylsalicylsaures Kalium, $C_8H_7KO_3$. — Der durch concentrirte Kalilauge in der Methylsalicylsäure hervorgebrachte Niederschlag wird mit wenig kaltem Wasser gewaschen, abgepresst und in absolutem Weingeist gelöst; die Lösung scheidet beim Verdunsten im Vacuum feine weisse Nadeln ab, die sich in Wasser, Weingeist und Aether lösen. — Methylsalicylsaures Barium, $2(C_8H_7BaO_3) + H_2O$. Weisse Krystallschuppen, die Methylsalicylsäure aus heissem Barytwasser fällt. Bei der Destillation liefern sie Anisol. — Die Lösung des Kaliumsalzes bringt in vielen Metallsalzlösungen Niederschläge hervor.

Chlormethylsalicylsäure, $\left.\begin{array}{l}C_7H_3Cl\Theta\\(CH_3)H\end{array}\right\}\Theta_2$ (Cahours, Ann. 52, 329). — Sie entsteht bei Einwirkung von wenig Chlor auf Methylsalicylsäure, ist aber schwierig zu reinigen.

Bichlormethylsalicylsäure, $\left.\begin{array}{l}C_7H_2Cl_2\Theta\\(CH_3)H\end{array}\right\}\Theta$ (Cahours, l. c. Procter, Ann. 48, 66). — Chlorgas wird bis zum Aufhören der Einwirkung in Methylsalicylsäure geleitet und die gelbe krystallinische Masse aus Weingeist umkrystallisirt. Farblose Tafeln oder Nadeln, die bei 104^0 schmelzen, beim Erkalten wieder krystallisiren und in höherer Temperatur sublimiren, sich in Weingeist und Aether, aber nicht in Wasser lösen. Chlor im Sonnenlicht wirkt nicht darauf ein; bei der Destillation mit Cyankalium oder Cyanquecksilber entwickeln sich weisse Dämpfe, die sich zu einem eigenthümlich riechenden, allmälig zu Nadeln erstarrenden Oel condensiren. Kalilauge löst die Bichlormethylsalicylsäure, Salzsäure fällt sie aus der Lösung wieder und beim Abdampfen bleibt ein rothes Salz. In wässrigem Ammoniak löst sie sich langsam unter Bildung eines chlorhaltigen Amids; in Ammoniakgas entsteht eine graue Masse, welche nach dem Waschen mit Wasser (wodurch Salmiak entzogen zu werden scheint) aus der Lösung in heissem Weingeist in gelben Blättchen krystallisirt; Kali löst dieselben ohne Ammoniakentwickelung.

Brommethylsalicylsäure, $\left.\begin{array}{l}C_7H_3Br\Theta\\(CH_3)H\end{array}\right\}\Theta_2$ (Cahours, l. c.). — Brom wird in kalt gehaltene Methylsalicylsäure getröpfelt, das Product mit schwachem Weingeist gewaschen und in kochendem Weingeist gelöst, aus dem zuerst glänzende Blättchen von Bibrommethylsalicylsäure und nach dem Eindampfen aus der letzten Mutterlauge seideglänzende Nadeln von Brommethy-salicylsäure anschiessen.

Sie riechen eigenthümlich, schmelzen bei 55^0, lassen sich unzersetzt sublimiren und sind in Weingeist und Aether, aber nicht in Wasser löslich. Bei der Destillation mit Cyanquecksilber entsteht eine cyanhaltige Verbindung; Ammoniak löst sie erst nach längerer Zeit; mit concentrirter Kalilauge bildet sich in Essigsäure leicht lösliches brommethylsalicylsaures Kalium, beim Kochen damit bromsalicylsaures Kalium.

Bibrommethylsalicylsäure, $\left.\begin{array}{l}C_7H_2Br_2\Theta\\(CH_3)H\end{array}\right\}\Theta_2$ (Cahours, l. c.). — Darstellung siehe vorige Verbindung. — Glänzende Säulen, die bei 145^0 schmelzen und in höherer Temperatur verdampfen, sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist und Aether lösen, von Brom nicht verändert werden, bei der Destillation mit Cyanquecksilber eine cyanhaltige Verbindung liefern, mit kalter Kali- oder Natronlauge bibromsalicylsaure Salze bilden und beim Kochen mit diesen Reagentien zersetzt werden.

Nitromethylsalicylsäure, $\left.\begin{array}{l}C_7H_3(N\Theta_2)\Theta\\(CH_3)H\end{array}\right\}\Theta_2$ (Cahours, l. c.). — Rauchende Salpetersäure tropft man in kalt gehaltene Methylsalicylsäure, wäscht die Krystallmasse mit heissem Wasser und krystallisirt mehreremal aus

kochendem Weingeist. — Feine, gelbliche Nadeln, die bei 88° bis 90° schmelzen, bei vorsichtigem Erhitzen sich zum Theil unzersetzt verflüchtigen, sich wenig in kochendem Wasser, ziemlich leicht in kochendem Weingeist lösen. Von rauchender Salpetersäure wird die Nitromethylsalicylsäure in gelinder Wärme in die Binitroverbindung verwandelt, Ammoniak löst sie nach längerer Zeit und die Lösung enthält Nitrosalicylaminsäure, Kali- und Natronlauge lösen sie leicht zu nitromethylsalicylsauren Salzen, beim Kochen tritt aber Zersetzung unter Bildung von Nitrosalicylsäure ein.

Binitromethylsalicylsäure, $\left.\begin{matrix}C_7H_2(NO_2)_2O\\(CH_3)H\end{matrix}\right\}O_2$ (Cahours, Ann. 69, 230). — In ein abgekühltes Gemisch von rauchender Schwefelsäure und Salpetersäure wird Methylsalicylsäure getropft, die klare gelbe Lösung nach einigen Minuten mit dem achtfachen Wasser vermischt und der Niederschlag aus kochendem Weingeist umkrystallisirt; die Mutterlauge enthält Trinitromethylsalicylsäure, welche in gelblichen Tafeln krystallisirt, aber immer mit Pikrinsäure verunreinigt ist. — Fast farblose Krystallschuppen, schwerer als Wasser, bei 124° bis 125° schmelzend und beim Erkalten zu einer faserigen Masse erstarrend, bei vorsichtigem Erhitzen vollständig in dünnen, glänzenden Blättchen sublimirend, bei raschem Erhitzen verpuffend; Wasser löst sie auch in der Siedhitze nicht, kalter Weingeist löst sie wenig, kochender ziemlich leicht. Rauchende Salpetersäure löst die Binitromethylsalicylsäure in gelinder Wärme unverändert, bei anhaltendem Kochen wird Pikrinsäure gebildet. Concentrirte Schwefelsäure löst sie in der Wärme unverändert, bei 75° bis 80° entweicht Kohlensäure, und wenn diese Temperatur nicht überschritten wird, entsteht eine rothe Lösung, aus der Wasser kleine gelbe Nadeln fällt, die sich in kochendem Wasser oder Weingeist lösen und beim Erkalten wieder herauskrystallisiren; mit der Schwefelsäure über 100° erwärmt, erfolgt eine tiefer eingreifende Zersetzung und Wasser fällt dann braune Flocken. — Beim Lösen in Ammoniak bilden sich gelbe, in kaltem Wasser wenig lösliche Nadeln von binitromethylsalicylsaurem Ammonium, $C_8H_5(NO_2)_2(NH_4)O_3$, in dessen Lösung salpetersaures Silber einen gelben Niederschlag, $C_8H_5(NO_2)_2AgO_3$, hervorbringt. Kali- und Natronlauge bilden ebenfalls krystallisirende Salze, wird aber mit den concentrirten Laugen gekocht, so erfolgt Zersetzung in Holzgeist und Binitrosalicylsäure.

Aethylsalicylsäure, $\left.\begin{matrix}C_7H_4O\\(C_2H_5)H\end{matrix}\right\}O_2$. — Von Cahours 1844 entdeckt (Ann. de Chim. et de Phys. [3.] 10, 360; ferner Baly, Ann. 70, 269. Gerhardt, Ann. 89, 363). — Man destillirt 4 Th. Weingeist mit 3 Th. Salicylsäure und 2 Th. Schwefelsäure, wäscht das Destillat mit sehr verdünntem Ammoniak, trocknet und rectificirt es. — Das Product aus Salicylsäure und Phosphorchlorid (Salicylchlorür) wird mit Weingeist behandelt. — Farbloses Oel von 1,1843 spec. Gew. bei 20°, das bei 221° siedet und der Methylsalicylsäure ähnlich riecht. Bei der Destillation mit Aetzbaryt geht Phenetol über. — Die übrigen Eigenschaften und Zersetzungen sind vollkommen wie bei der Methylsalicylsäure.

Die bis jetzt bekannten Substitutionsproducte, über deren Darstellung die entsprechenden Verbindungen der Methylsalicylsäure verglichen werden können, sind:

Bichloräthylsalicylsäure, $\left.\begin{matrix}\text{Є}_7\text{H}_2\text{Cl}_2\text{Θ}\\(\text{Є}_2\text{H}_5)\text{H}\end{matrix}\right\}\text{Θ}_2$. — Farblose Tafeln (Cahours, Ann. 74, 312).

Bromäthylsalicylsäure, $\left.\begin{matrix}\text{Є}_7\text{H}_3\text{Br}\,\text{Θ}\\(\text{Є}_2\text{H}_5)\text{H}\end{matrix}\right\}\text{Θ}_2$. — Feine Nadeln (Cahours, Ann. de Chim. et de Phys. [3.] 10, 341).

Bibromäthylsalicylsäure, $\left.\begin{matrix}\text{Є}_7\text{H}_2\text{Br}_2\text{Θ}\\(\text{Є}_2\text{H}_5)\text{H}\end{matrix}\right\}\text{Θ}_2$. — Perlglänzende Schuppen, nach dem Schmelzen zu Würfeln erstarrend (Cahours, Ann. de Chim. et de Phys. [3.] 10, 364).

Nitroäthylsalicylsäure, $\left.\begin{matrix}\text{Є}_7\text{H}_3(\text{N}\,\text{Θ}_2)\,\text{Θ}\\(\text{Є}_2\text{H}_5)\text{H}\end{matrix}\right\}\text{Θ}_2$. — Gelbliche Nadeln (Cahours, Ann. de Chim. et de Phys. [3.] 10, 367).

Binitroäthylsalicylsäure, $\left.\begin{matrix}\text{Є}_7\text{H}_2(\text{N}\,\text{Θ}_2)_2\,\text{Θ}\\(\text{Є}_2\text{H}_5)\text{H}\end{matrix}\right\}\text{Θ}_2$. — Gelblichweisse Schuppen (Cahours, Ann. 69, 235; 74, 315).

Amylsalicylsäure, $\left.\begin{matrix}\text{Є}_7\text{H}_4\,\text{Θ}\\(\text{Є}_5\text{H}_{11})\text{H}\end{matrix}\right\}\text{Θ}_2$ (Drion, Ann. 92, 313). — Man vermischt Salicylchlorür mit Amylalkohol in kleinen Quantitäten. — Farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit von angenehmem Geruch, die schwerer als Wasser ist, bei 270° siedet, mit kalter concentrirter Kalilauge amylsalicylsaures Kalium bildet und beim Kochen mit der Kalilauge in Salicylsäure und Amylalkohol zerlegt wird.

§. 468a. Acetyl-Salicylsäure, $\left.\begin{matrix}\text{Є}_7\overset{\prime\prime}{\text{H}}_4\,\text{Θ}\\(\text{Є}_2\text{H}_3\text{Θ})\text{H}\end{matrix}\right\}\text{Θ}_2$. — Acetylchlorür wirkt schon in der Kälte heftig auf saures salicylsaures Natrium, die Masse wird zuerst flüssig, erhärtet aber bald und zerlegt sich sogleich mit einer verdünnten Sodalösung in Essigsäure und Salicylsäure (Gerhardt, l. c.). Bei der trocknen Destillation zerfällt sie nicht in Kohlensäure und Essigsäure-Phenyläther (Limpricht). Nach Gilm (Ann. 112, 181) wird eine ebenso zusammengesetzte Verbindung aus Salicylsäure und Acetylchlorür erhalten, die aber in büschelförmig gruppirten feinen Prismen krystallisirt; sie ist löslich in Alkohol, Aether und kochendem Wasser, schmilzt leicht und riecht etwas über den Schmelzpunkt erhitzt nach Essigsäure; sie liefert nach dem Auflösen in warmer Salpetersäure beim Verdünnen einen umzukrystallisirenden Niederschlag, der ein Gemenge der einfach und zweifach nitrirten Verbindung ist.

Benzoyl-Salicylsäure, $\left.\begin{matrix}\text{Є}_7\overset{\prime\prime}{\text{H}}_4\,\text{Θ}\\(\text{Є}_7\text{H}_5\text{Θ})\text{H}\end{matrix}\right\}\text{Θ}_2$. — Sie wird aus Benzoylchlorür und saurem schwefligsaurem Natrium erhalten und scheidet sich beim Verdunsten der ätherischen Lösung zuerst als zähe, amorphe Masse ab, die jedoch bald krystallinisch erstarrt. Sie reagirt sauer, ist in Wasser unlöslich, löst sich leicht in Ammoniak und mit Aufbrausen in kohlensauren Alkalien und wird aus diesen Lösungen selbst nach längerem Stehen wieder unverändert gefällt. Die mit Ammoniak neutralisirte Lösung giebt mit vielen Metallsalzen Niederschläge,

wahrscheinlich von der Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix} C_7H_4O \\ (C_7H_5O)M \end{matrix}\right\} O_2$. — Bei trockner Destillation zerfällt die Benzoyl-Salicylsäure in Kohlensäure und Benzoesäure-Phenyläther (Gerhardt. Limpricht).

Benzoyl-Salicylsäure-Methyläther, $\left.\begin{matrix} C_7\overset{''}{H}_4O \\ (C_7H_5O)(CH_3) \end{matrix}\right\} O_2$. — Auf Methylsalicylsäure lässt man Benzoylchlorür einwirken. — Schöne rhombische Prismen, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist und Aether und unzersetzt destillirbar (Gerhardt, Ann. 89, 362).

Benzoyl-Salicylsäure-Aethyläther, $\left.\begin{matrix} C_7\overset{''}{H}_4O \\ (C_7H_5O)(C_2H_5) \end{matrix}\right\} O_2$ (Gerhardt, l. c.). — Aus kleinen Nadeln bestehende Krystallwarzen.

Toluyl-Salicylsäure, $\left.\begin{matrix} C_7\overset{''}{H}_4O \\ (C_8H_7O)H \end{matrix}\right\} O_2$ (Kraut, Centralbl. 1859, 84). — Gelbliche, zähe, amorphe Masse, die bei der Destillation Toluylsäure-Phenyläther liefert.

Cumyl-Salicylsäure-Methyläther, $\left.\begin{matrix} C_7\overset{''}{H}_4O \\ (C_{10}H_{11}O)(CH_3) \end{matrix}\right\} O_2$ (Gerhardt, l. c.). — Glänzende rhombische Blättchen.

Succinyl-Salicylsäure-Methyläther, $\left.\begin{matrix} (C_7\overset{''}{H}_4O)_2 \\ C_4\overset{''}{H}_4O_2 \\ (CH_3)_2 \end{matrix}\right\} O_4$ (Gerhardt, l. c.). — Grosse, rectanguläre Blätter, wenig löslich in Aether.

Succinyl-Salicylsäure-Aethyläther, $\left.\begin{matrix} (C_7\overset{''}{H}_4O) \\ C_4\overset{''}{H}_4O_2 \\ (C_2H_5)_2 \end{matrix}\right\} O_2$ (Drion, Ann. 92, 313). — Lange Nadeln, nicht in Wasser, wenig in Aether, leicht in kochendem Weingeist löslich; kochende Kalilauge zersetzt sie nicht.

§. 469. Anhydride der Salicylsäure. — Der Versuch das Salicylsäureanhydrid darzustellen wurde zuerst von Gerhardt (Ann. 87, 159) ausgeführt. Er liess auf 6 Aeq. saures salicylsaures Natrium 1 Aeq. Phosphorchlorid einwirken; der sehr harte Rückstand tritt an heissen Alkohol oder Aether eine Substanz ab, die beim Verdunsten als bald fest werdendes Oel zurückbleibt und die Zusammensetzung des Salicylsäureanhydrids, $C_{14}H_{10}O_5$, besitzt, wenn man die Salicylsäure einbasisch nimmt; dieses Salicylsäureanhydrid wird durch siedendes Wasser sauer reagirend.

Der in heissem Alkohol und Aether unlösliche und mit Wasser von den Natriumsalzen befreite Rückstand ist das eigentliche Anhydrid

der Salicylsäure, $C_7H_8O_2$, Salicylid genannt. Es ist amorph, weiss und pulverförmig, wird durch kochendes Wasser nicht verändert, löst sich nicht in kochendem Aether und wenig in kochendem Weingeist, schmilzt beim Erhitzen und erstarrt wieder zu einer durchscheinenden Masse. Kali verwandelt das Salicylid ziemlich rasch in salicylsaures Kalium.

Aehnliche Verbindungen, wie hier bei der Salicylsäure, sind auch bei der Milchsäure (§. 158) beobachtet: Das Salicylid, dem Lactid entsprechend, ist das eigentliche Anhydrid der zweibasischen Salicylsäure; die rationelle Formel der Verbindung $C_{14}H_{10}O_5$ ist vielleicht $\left.\begin{matrix} C_7\overset{''}{H}_4O \\ C_7\overset{''}{H}_4O \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_3$, sie besässe dann gleiche Constitution mit der Verbindung, welche beim Erhitzen des Glycolalkohols mit Bernsteinsäure auf 190° bis 200° entsteht, Succinoäthylensäure, $\left.\begin{matrix} C_2\overset{''}{H}_4 \\ C_4\overset{''}{H}_4O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_3$ (Lourenço, Ann. 115, 358), freilich bildet sie nicht wie diese letztere Salze.

Das Salicylsäureanhydrid zerfällt nicht, wie man aus dem Verhalten der Benzoyl-Salicylsäure vermuthen könnte, bei trockner Destillation in Kohlensäure und Phenyläther:

$$C_{14}H_{10}O_5 = 2\,CO_2 + C_{12}H_{10}O;$$

sondern es tritt ausser Phenylalkohol ein über 300° siedendes, harzig erstarrendes Oel und eine krystallinische Verbindung von der Zusammensetzung C_6H_4O auf. Letztere bildet kleine weisse Krystalle, schmilzt bei 156°, lässt sich unzersetzt destilliren, ist unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in heissem Alkohol und Aether; von concentrirter Schwefelsäure wird sie bei gelindem Erwärmen gelöst und von Wasser wieder unverändert gefällt, beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure bildet sich aber eine Sulfosäure, deren lösliches Bariumsalz in kleinen Warzen krystallisirt; von Brom wird sie gelöst und auf Zusatz von Wasser entsteht ein bromhaltiger Niederschlag, der aus weingeistiger Lösung in Nadeln anschiesst; die concentrirteste Salpetersäure löst sie in gelinder Wärme und nach einiger Zeit scheidet Wasser ein harziges Product ab, das beim Kochen mit absolutem Weingeist schmilzt, sich in einer grösseren Menge desselben löst und beim Verdunsten eine weiche, krystallinische Masse liefert (Limpricht).

Bei der Destillation des sauren salicylsauren Natriums mit überschüssigem Phosphorchlorid erhielten Kolbe und Lautemann (Ann. 115, 196) eine bei sehr hoher Temperatur übergehende zähe, syrupartige, an der Luft rauchende Flüssigkeit, aus der sich beim Stehen schöne tafelförmige Krystalle von der Zusammensetzung $C_{13}H_8O_2$ abscheiden; sie lösen sich nicht in Wasser, Alkohol und Alkalien, leicht in Aether und bleiben beim Verdunsten der ätherischen Lösung als wollige Krystallmasse. Ihre Bildung aus dem sogenannten Salicylsäurean-

hydrid erfolgt nach der Gleichung: $C_{14}H_{10}O_5 = C_{13}H_8O_2 + H_2O + CO_2$ und ihre rationelle Formel ist vielleicht $\left.\begin{matrix} C_7\overset{''}{H_4}O \\ C_6\overset{''}{H_4} \end{matrix}\right\} O$.

Eine hierher gehörige Verbindung wurde von denselben Chemikern (l. c.) beim Zusammenschmelzen eines Gemenges von 1 Mol. trockner Salicylsäure und 1 Mol. Jod gewonnen. Sie bleibt als rother, amorpher Körper, vom Ansehen des rothen Phosphors, zurück, wenn man die geschmolzene Masse mit Kalilauge auszieht, ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Ammoniak, Alkalien und Säuren, wird selbst von rauchender Schwefelsäure nicht verändert, löst sich aber in Schwefelkohlenstoff mit prachtvoll rother Farbe und scheidet sich beim Verdunsten wieder unverändert ab; die Zusammensetzung ist $C_{14}H_6J_4O_5$.

§. 470. Salicylchlorür. — Das Chlorür der zweibasischen Salicylsäure, welches $\left.\begin{matrix} C_7H_4O \\ Cl_2 \end{matrix}\right\}$ zusammengesetzt sein würde, ist noch unbekannt, aber ein Oxychlorid, $C_7H_4O\left\{\begin{matrix} H \\ \\ Cl \end{matrix}\right\} O$, ist beim Erhitzen der Salicylsäure, der Methylsalicylsäure und des salicylsauren Natriums mit Phosphorchlorid erhalten, wenn auch noch nicht in so reinem Zustande, dass eine Analyse desselben genaue Resultate hätte liefern können.

Wird Gaultheriaöl oder Salicylsäure mit Phosphorchlorid auf 200° erhitzt, so gehen Phosphorchlorid, Phosphorchlorür, (Chlormethyl) und Salzsäure über und der rauchende Rückstand in der Retorte zeigt alle Eigenschaften des Salicyloxychlorids: Er liefert bei Behandlung mit Wasser Salicylsäure und mit den Alkoholen die sauren Aether der Salicylsäure (Gerhardt, Ann. 89, 363. Kekulé, Ann. 117, 148). Wird dieses Salicyloxychlorid destillirt, so geht es in Chlorsalylchlorür über (Kekulé) oder wenigstens findet sich im Destillat viel Chlorsalylchlorür neben Salicyloxychlorid (Chiozza, Ann. 83, 317. Drion, Ann. 92, 314); unterbricht man in irgend einer Periode die Destillation, so giebt der Rückstand mit Wasser Salicylsäure, der nur Spuren Chlorsalylsäure beigemengt sind; das Destillat liefert mit Wasser Chlorsalylsäure und mit kohlensaurem Ammonium ein Gemenge von Chlorsalylamid und salicylsaurem Ammonium. — Die grösste Ausbeute an Chlorsalylchlorür erhält man (Kolbe und Lautemann, Ann. 115, 184) bei Destillation des sauren salicylsauren Natriums mit Phosphorchlorid.

Nach Couper (Ann. 109, 369) ist die Einwirkung des Phosphorchlorids auf Gaultheriaöl und Salicylsäure eine ganz andere: Auf 1 Mol. Phosphorchlorid lässt man 1 Mol. Gaultheriaöl tropfen, wobei Salzsäure und Chlormethyl entweichen, unterwirft der Destillation, welche wenig Phosphoroxychlorid und zwischen 285° bis 295° eine farblose, schwach gelbe Flüssigkeit, Phosphosalicyloxychlorür, $\left.\begin{matrix} \overset{'''}{P}O \\ C_7\overset{''}{H_4}O \\ Cl_3 \end{matrix}\right\} O$,

liefert, während in der Retorte Kohle zurückbleibt. Die Zersetzung erfolgt nach der Gleichung:

$$C_7H_5(CH_3)\Theta_3 + PCl_5 = C_7H_4P\Theta_3,Cl_3 + HCl + CH_3Cl.$$

Mit Wasser zerlegt sich diese Verbindung in der Kälte langsam, in der Wärme sogleich in Phosphorsäure, Salicylsäure und Salzsäure:

$$C_7H_4P\Theta_3,Cl_3 + 4H_2\Theta = PH_3\Theta_4 + C_7H_6\Theta_3 + 3HCl.$$

Bei rascher Destillation zersetzt sie sich und über 300⁰ geht ein neues Oxychlorür der Phosphosalicylsäure über: $\left.\begin{matrix}\overset{'''}{P}\Theta \\ C_7\overset{''}{H}_4\Theta \\ Cl\end{matrix}\right\}\Theta_2$. Beide Oxychlorüre ziehen Wasser aus der Luft an und zerlegen sich damit in Salzsäure und Phosphosalicylsäure, $\left.\begin{matrix}\overset{'''}{P}\Theta \\ C_7\overset{''}{H}_4\Theta \\ H_3\end{matrix}\right\}\Theta_4$, welche eine feste dreibasische Säure ist. — Diese Beobachtungen Couper's konnte Kekulé (l. c.) nicht bestätigen, welcher fand, dass bei 280⁰ der Inhalt der Retorte verkohlt und nichts Flüchtiges bei 285⁰ bis 295⁰ übergeht.

§. 471. Amide der Salicylsäure. — Das neutrale Amid, $\left.\begin{matrix}C_7H_4\Theta \\ H_2 \\ H_2\end{matrix}\right\}N_2$, ist nicht bekannt.

Salicylaminsäure, $\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H \\ H \\ C_7\overset{''}{H}_4\Theta\end{matrix}\right\}N \\ \left.H\right\}\Theta\end{matrix}\right.$. — Von Procter 1843 (Ann. 48, 69) entdeckt, dann von Cahours (Ann. de Chim. et de Phys. [3.] 10, 350) und Limpricht (Ann. 98, 256; 99, 249) untersucht. — Man hielt es, so lange die Salicylsäure noch als einbasische Säure betrachtet wurde, für das neutrale Salicylamid, $\left.\begin{matrix}C_7H_5\Theta_2 \\ H \\ H\end{matrix}\right\}N$.

Gaultheriaöl wird mit dem fünf- bis sechsfachen Volum concentrirter Ammoniakflüssigkeit in Berührung gelassen, bis es gelöst ist, die Flüssigkeit verdunstet und der Rückstand aus heissem Wasser und Weingeist umkrystallisirt.

— Schwach gelbliche Blättchen, die bei 132⁰ schmelzen, bei dieser und etwas höherer Temperatur in farblosen Blättchen sublimiren, bei 270⁰ in Salicylimid, Wasser, kohlensaures Ammonium und andere Producte zerfallen, sich leicht in Weingeist, Aether, kochendem Wasser, Ammoniak und kohlensauren Alkalien, in heisser Salzsäure und Schwefelsäure, wenig in kaltem Wasser lösen. Von Chlor und Brom werden sie zersetzt, mit Salpetersäure entsteht ein schön krystallisirendes Substitutionsproduct. Mit Schwefelsäureanhydrid bilden sie Sulfosalicylsäure. Die Salicylaminsäure besitzt saure Reaction.

Das Kalium- und Natriumsalz setzen sich aus der zum Syrup verdunsteten Lösung in strahlig krystallinischen Massen ab. — Das Bariumsalz

bildet leicht lösliche, concentrisch vereinigte Nadeln. — Das Calciumsalz, $Є_7H_6CaN\Theta_2$, besteht aus leicht löslichen, warzenförmig vereinigten Nadeln. — Das Kupfersalz, $Є_7H_6CuN\Theta_2$, ist ein grüner, krystallinischer Niederschlag. — Das Silbersalz, $Є_7H_6AgN\Theta_2$, ist ein grauweisser, flockiger Niederschlag (Limpricht l. c.).

Nitrosalicylaminsäure, $Є_7H_6(N\Theta_2)N\Theta_2$ (Cahours l. c.). — Die Nitromethylsalicylsäure wird mit concentrirtem Ammoniak längere Zeit stehen gelassen, die Lösung verdunstet, mit Säuren vermischt und der gelbe flockige Niederschlag aus Weingeist umkrystallisirt. — Gelbe, glänzende Krystalle, theilweise unzersetzt sublimirbar, leicht in Weingeist, Aether und den Alkalien, kaum in kaltem, mehr in heissem Wasser löslich.

Aethylsalicylaminsäure, $\left.\begin{array}{r}H\\ Є_2H_5\\ Є_7\overset{\prime\prime}{H}_4\Theta\end{array}\right\}N$, oder wahrscheinlicher $\left.\begin{array}{r}H\\ Є_2H_5\\ Є_7\overset{\prime\prime}{H}_4\Theta\end{array}\right\}N \atop \left.H\right\}\Theta$

Salicylaminsäure-Aethyläther, $\left.\begin{array}{r}H\\ H\\ Є_7\overset{\prime\prime}{H}_4\Theta\end{array}\right\}N \atop \left.Є_2H_5\right\}\Theta$, wird beim Erhitzen des Salicylsäure-Methyl-Aethyläthers auf 100° mit Ammoniakflüssigkeit erhalten. — Farblose, feine Nadeln, die in Weingeist und Aether in der Siedhitze leicht, in der Kälte weniger, in kochendem Wasser leicht, in kaltem kaum löslich sind, in wenig kochendem Wasser schmelzen, im trocknen Zustand erst bei 110° schmelzen und schon in niedrigerer Temperatur sublimiren. Sie reagiren sauer, lösen sich in concentrirter Kalilauge und fallen beim Erkalten wieder heraus; ihre wässrige Lösung giebt mit Bleizucker und Ammoniak einen Niederschlag. Auch von Salzsäure, Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure werden sie in der Wärme gelöst, setzen sich aber aus ersteren beim Erkalten, aus letzterer bei Zusatz von Wasser wieder ab (Limpricht l. c.).

Benzoylsalicylaminsäure, $\left.\begin{array}{r}H\\ Є_7H_5\Theta\\ Є_7\overset{\prime\prime}{H}_4\Theta\end{array}\right\}N \atop \left.H\right\}\Theta$ oder $\left.\begin{array}{r}H\\ H\\ Є_7\overset{\prime\prime}{H}_4\Theta\end{array}\right\}N \atop \left.Є_7H_5\Theta\right\}\Theta$ (Gerhardt und Chiozza, Ann. 87, 301. Limpricht, Ann. 99, 249). — Die Salicylaminsäure wird mit Benzoylchlorür auf 120° bis 145° erhitzt, so lange noch Salzsäure entweicht, der Rückstand mit etwas Aether gewaschen und aus kochendem Weingeist umkrystallisirt. — Dünne, zu Flocken vereinigte Nadeln, die beim Erhitzen schmelzen, bei 270° Benzoylsalicylimid und Wasser liefern, sich wenig in kochendem Weingeist, leicht in Ammoniak lösen und beim Verdunsten wieder unverändert daraus anschiessen; kaustische und kohlensaure Alkalien lösen sie mit intensiv gelber Farbe und zersetzen sie sehr leicht in Benzoesäure und Salicylaminsäure. In der ammoniakalischen Lösung bringt salpetersaures Silber einen hellgelben Niederschlag hervor: $Є_{14}H_{10}AgN\Theta_3$.

Cumylsalicylaminsäure, $Є_{17}H_{17}N\Theta_3$, krystallisirt in sehr feinen Nadeln (Gerhardt und Chiozza l. c.).

Salicylimid, $\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{C_7H_4O} \\ H\end{matrix}\right\}N$ (Limpricht l. c.). — Salicylaminsäure wird in einer Retorte auf 270° erhitzt, bis etwa ein Viertel verflüchtigt ist, und der Rückstand mit kaltem Weingeist gewaschen. — Gelbes Krystallpulver, nicht in Wasser, kaum in kochendem Weingeist und Aether löslich; von wässrigem Ammoniak wird es nicht, von weingeistigem mit gelber Farbe gelöst, Säuren entfärben die Lösung und Bleizucker, Höllenstein und Kupfervitriol bringen Niederschläge in derselben hervor. Das Salicylimid schmilzt noch nicht bei 200°.

Benzoylsalicylimid, $\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{C_7H_4O} \\ C_7H_5O\end{matrix}\right\}N$ (Limpricht l. c.). — Benzoylsalicylaminsäure wird bis zur Verflüchtigung eines Drittels auf 270° in einer Retorte erhitzt, der Rückstand durch mehrmaliges Auskochen mit wenig Weingeist von unzersetzter Benzoylsalicylaminsäure befreit und dann in einer sehr grossen Menge kochenden Weingeistes gelöst, aus welcher das Benzoylsalicylimid in kleinen, gelblichen Nadeln anschiesst, die nach dem Trocknen eine verfilzte Masse bilden.

§. 471a. **Ampelinsäure,** $C_7H_6O_3$. — Diese der Salicylsäure isomerische Säure ist von Laurent (Ann. 25, 287) beim Erhitzen des zwischen 130° bis 160° siedenden Theils des Steinkohlenöls oder des zwischen 80° und 150° kochenden Theils des Schieferöls mit Salpetersäure gewonnen. Die Lösung setzt beim Abdampfen Krystalle von Pikrinsäure und gelbe Flocken ab, die Mutterlauge wird mit Ammoniak neutralisirt, fast zur Trockne gebracht, mit Weingeist ausgezogen und die weingeistige Lösung wieder verdunstet. Der Rückstand setzt nach dem Lösen in Wasser auf Zusatz von Salzsäure einen weissen flockigen Niederschlag von Ampelinsäure ab, der gewaschen und getrocknet wird. — Aus heissem Weingeist oder Aether setzt sie sich als kaum krystallinisches Pulver ab, schmilzt unter 260°, destillirt unzersetzt, löst sich kaum in kaltem, wenig in kochendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether, auch in erwärmter Schwefelsäure und wird durch Wasser wieder abgeschieden. Die warme Lösung des Ammoniumsalzes mit Chlorcalcium vermischt setzt beim Erkalten Krystalle ab; in essigsaurem Blei und salpetersaurem Silber bringt sie weisse Niederschläge hervor.

§. 472. **Kresotinsäure,** $\left.\begin{matrix}H \\ \overset{\prime\prime}{C_7H_6} \\ CO \\ H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O \\ O\end{matrix}$ (Kolbe und Lautemann, Ann. 115, 203). — Reiner Cressylalkohol wird mit Natrium und Kohlensäure behandelt (vergl. Salicylsäure S. 902). — Aus heisser, wässriger Lösung krystallisirt sie in gut ausgebildeten Prismen, löst sich wenig in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether, schmilzt bei 153°, erstarrt wieder bei 144°, zerfällt beim Erhitzen mit Aetzbaryt in Kohlensäure und Cressylalkohol und färbt Eisenchlorid ebenso wie die Salicylsäure intensiv violett.

Phloretinsäure, $\left.\begin{matrix}H \\ \overset{\prime\prime}{C_8H_8} \\ \overset{\prime\prime}{CO} \\ H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O \\ O\end{matrix}$ (Hlasiwetz, Ann. 96, 118; 102, 145. Journ. f. prakt. Chem. 67, 105). — Phloretin (15 Gr.) wird mit Kalilauge

(200 Cc.) von 1,25 spec. Gew. kochend eingedampft, bis die Masse dick geworden ist, die dann wieder gelöst, mit Kohlensäure behandelt und abermals eingedampft wird; kochender Weingeist entzieht dem Rückstande phloretinsaures Kalium, während kohlensaures Kalium und eine Verbindung des Phloroglucins mit Kali ungelöst bleiben. Aus der alkoholischen Lösung fällt Aether phloretinsaures Kalium als Oel, das man nach dem Abgiessen des Aethers in Wasser löst, wieder eindampft und mit Salzsäure vermischt, worauf das Ganze zu einem Krystallbrei von Phloretinsäure erstarrt; die abgepressten Krystalle werden durch Umkrystallisiren aus Weingeist und kochendem Wasser gereinigt. Die Gleichung für die Zersetzung des Phloretins ist:

$$\underset{\text{Phloretin.}}{C_{15}H_{14}O_5} + H_2O = \underset{\text{Phloretinsäure.}}{C_9H_{10}O_3} + \underset{\text{Phloroglucin.}}{C_6H_6O_3}.$$

Aus Wasser krystallisirt die Phloretinsäure in zolllangen, spröden Prismen, aus Aether in solideren Krystallen, löst sich leicht in Aether, Weingeist und heissem Wasser, weniger in kaltem Wasser und zerlegt sich bei der Destillation mit Baryt in Kohlensäure und Phlorylalkohol. Mit Brom behandelt liefert sie Bibromphloretinsäure, mit Salpetersäure Binitrophloretinsäure.

Schwefelsäureanhydrid bildet mit ihr Sulfophloretinsäure. Acetylchlorür, Butyrylchlorür und Benzoylchlorür bilden mit der Phloretinsäure unter Salzsäureentwickelung eigenthümliche Verbindungen.

Die Phloretinsäure wird von Eisenoxydlösungen grün gefärbt.

Phloretinsaures Kalium. Saures, $C_9H_9KO_3$ ($+ xH_2O$). Leicht lösliche, prismatische Blätter, die an der Luft verwittern. — Phloretinsaures Barium. Neutrales, $C_9H_8Ba_2O_3 + 2H_2O$. Fällt auf Zusatz von gesättigtem Barytwasser zu einer heissen, concentrirten Lösung des sauren Salzes und krystallisirt aus heissem Wasser in warzenförmigen Krystallen; bei 160° entweicht das Krystallwasser. — Saures, $C_9H_9BaO_3$. Lange, durchsichtige Prismen. — Phloretinsaures Silber. Saures, $C_9H_9AgO_3$. Salpetersaures Silber fällt aus der Lösung des Natriumsalzes blendend weisse Nadeln, die sich am Lichte und im feuchten Zustande bei 100° leicht färben.

Chlorphloretinsäure bildet sich, wenn Phloretinsäure in einen mit Chlorgas gefüllten Kolben gebracht wird; sie ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether und bleibt beim Verdunsten der Lösung als klebrige, weiche Masse zurück.

Bibromphloretinsäure, $C_9H_8Br_2O_3$. — Phloretinsäure wird mit überschüssigem Brom zusammengerieben und das Product nach dem Waschen mit Wasser aus Alkohol umkrystallisirt. — Farblose, harte, prismatische Krystalle, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether; die alkoholische Lösung verdampft unter der Luftpumpe zuweilen zum Syrup und erstarrt dann rasch bei der Berührung. — Das Ammoniumsalz besteht aus farblosen, in kaltem Wasser und Weingeist wenig löslichen Nadeln. — Das saure Bariumsalz, $C_9H_7Br_2BaO_3$, bildet schwer lösliche Krystalle.

Binitrophloretinsäure, $C_9H_8(NO_2)_2O_3$. — Beim Uebergiessen der Phloretinsäure mit concentrirter Salpetersäure bildet sich unter Entwickelung rother Dämpfe eine rothe Flüssigkeit, aus der sich gelbe Krystalle abscheiden, die abgepresst, mit kaltem Wasser gewaschen und aus heissem Wasser und Alkohol umkrystallisirt werden. — Leichte, citronengelbe Krystalle, die in Alkohol und heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser wenig

löslich sind, beim vorsichtigen Erhitzen auf dem Platinblech schmelzen, im Rohre erhitzt ein braunes, öliges Destillat geben und organische Substanzen intensiv gelb färben. Von Alkalien werden sie mit intensiv gelbrother Färbung gelöst. Schwefelammonium löst sie unter Schwefelabscheidung mit dunkelrother Farbe und beim Verdunsten, Lösen des Rückstandes in heissem Wasser und Vermischen der Lösung mit Salzsäure krystallisirt ein sehr gefärbtes, leicht lösliches Product.

Das neutrale Kaliumsalz, $C_9H_6(NO_2)_2K_2O_3$, krystallisirt in tief orangerothen Prismen. — Das neutrale Bariumsalz, $C_9H_6(NO_2)Ba_2O_3$, bildet orangegelbe, in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln. — Das Silbersalz ist ein rother Niederschlag, der beim Stehen krystallinisch wird.

Eine andere Modification der Binitrophloretinsäure wird erhalten, wenn man zur warmen wässrigen Lösung der Säure tropfenweise Salpetersäure setzt; es scheiden sich zuerst braune, harzige Tropfen aus, die später verschwinden, und nach kurzer Zeit füllt sich die Flüssigkeit mit gelben Krystallen. Sie unterscheiden sich von der vorhin beschriebenen Binitrophloretinsäure, da sie (namentlich aus Alkohol krystallisirt) dunkel goldgelbe Blätter oder Schuppen bilden; auch die Salze zeigen in Löslichkeit und Farbe einige Verschiedenheit.

Eine Mononitrophloretinsäure konnte auch bei Anwendung sehr verdünnter Salpetersäure nicht dargestellt werden.

Sulfophloretinsäure, $C_9H_{10}SO_6$ (Nachbaur, Jahresber. 1858, 271). Sie bildet sich bei Einwirkung des Schwefelsäureanhydrids auf Phloretinsäure und ist ein saurer, in Wasser und Alkohol leicht löslicher Syrup. — Das Bariumsalz, $C_9H_8Ba_2SO_6 + 3H_2O$, schiesst in harten Krystallen an, die erst bei 160° das Krystallwasser verlieren. — Das Calciumsalz, $C_9H_8Ca_2SO_6 + 4H_2O$, ist krystallinisch; das Magnesiumsalz, $C_9H_8Mg_2SO_6 + 5H_2O$, gummiartig.

Aethylphloretinsäure, $\left.\begin{matrix}C_9H_8O\\(C_2H_5)H\end{matrix}\right\}O_2$. — Phloretinsaures Silber oder Kalium wird mit Jodäthyl und wenig Weingeist auf 100° erhitzt und aus dem Flüssigen der über 265° siedende saure Aether durch fractionirte Destillation abgeschieden. — Farbloses, dickflüssiges Liquidum, von schwachem Geruch und kratzendem Geschmack, das über 265° siedet, sich nicht entzünden lässt, in Weingeist und Aether leicht, in Wasser nicht löslich ist. Von Salpetersäure wird es ohne stürmische Reaction in ein goldgelbes Oel verwandelt, das nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt und Binitroäthylphloretinsäure, $\left.\begin{matrix}C_9H_6(NO_2)_2O\\(C_2H_5)H\end{matrix}\right\}O_2$, ist; aus Alkohol schiesst sie in lichtgelben Krystallen an.

Amylphloretinsäure, $\left.\begin{matrix}C_9H_8O\\(C_5H_{11})H\end{matrix}\right\}O_2$, ist eine farblose, dickflüssige Verbindung, von schwachem, etwas ranzigem Geruch, die über 290° siedet; von Salpetersäure wird sie in eine krystallisirende Nitroverbindung verwandelt.

Acetyl-Phloretinsäure, $\left.\begin{matrix}C_9H_8O\\(C_2H_3O)H\end{matrix}\right\}O_2$ (Gilm, Ann. 112, 180). — Aus Phloretinsäure und Acetylchlorür bereitet und aus heissem ver-

dünntem Weingeist umkrystallisirt, erscheint sie in farblosen, langen, dünnen, verfilzten, glasglänzenden Prismen von saurer Reaction, die kohlensaure Salze zersetzen, unter Siedhitze des Wassers schmelzen, zum Theil sublimiren, in kaltem Wasser nicht, in Aether und Weingeist löslich sind. Beim Auflösen in warmer Salpetersäure von gewöhnlicher Stärke und sofortigem Vermischen mit Wasser entsteht ein Niederschlag, der aus Weingeist in goldglänzenden, breiten Blättern krystallisirt und Binitroacetylphloretinsäure, $\left.\begin{matrix}C_9H_6(N\Theta_2)_2\Theta\\(C_2H_3\Theta)H\end{matrix}\right\}\Theta_2$, ist.

Phloroglucin-Phloretinsäure (Hlasiwetz, Ann. 119, 211). — Phloroglucin und Phloretinsäure werden in zugeschmolzenen Röhren 6 Stunden auf 170° bis 180° erhitzt; das Product ist eine braune feste Masse, die sich langsam in kochendem Wasser löst und daraus beim Erkalten sogleich in flimmernden Krystallschuppen anschiesst. — Nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von Kohle stellt es farblose Blättchen dar, die anfangs herb, dann süsslich schmecken und deren wässrige Lösung Eisenchlorid violett färbt und neutral reagirt. Die Zusammensetzung ist $C_{33}H_{32}\Theta_{14}$ und die Bildung erfolgt nach der Gleichung:

$$4\,C_6H_6\Theta_3 + C_9H_{10}\Theta_3 = C_{33}H_{32}\Theta_{14} + H_2\Theta.$$

Das Chlorür der Phloretinsäure entsteht beim Zusammenreiben der Säure mit Phosphorchlorid; beim Erhitzen bis 110° geht Phosphoroxychlorid über und die rückständige, rauchende Flüssigkeit giebt mit Wasser Salzsäure, Phloretinsäure und Phosphorsäure; erhitzt man über 110°, so wird die Masse unter Aufschäumen zersetzt.

Phloretylaminsäure, $\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\\\overset{\prime\prime}{C_9H_8\Theta}\end{matrix}\right\}N\\\left.H\right\}\Theta\end{matrix}\right.$. — Sie wird aus der Aethylphloretinsäure und concentrirtem Ammoniak dargestellt (siehe Salicylaminsäure). — Aus heissem Wasser krystallisirt sie in feinen glänzenden Prismen, löst sich in Alkohol und Aether, schmilzt zwischen 110° bis 115°, erstarrt wieder krystallinisch, lässt sich zum Theil in einer Glasröhre sublimiren und giebt in wässriger Lösung mit Eisenchlorid eine blaue Färbung.

Thymotinsäure, $\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\\overset{\prime\prime}{C_{10}H_{12}}\end{matrix}\right|\Theta\\\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{C\Theta}\\H\end{matrix}\right|\Theta\end{matrix}\right.$ (Kolbe und Lautemann, Ann. 115, 205). — Thymylalkohol wird mit Natrium und Kohlensäure behandelt, die zähe Masse mit Salzsäure zersetzt, mit kohlensaurem Ammonium geschüttelt, die wässrige Lösung bis zum Eintreten schwach saurer Reaction eingedampft, mit Salzsäure die Thymotinsäure gefällt und der Niederschlag mit Wasser destillirt. — Die mit den Wasserdämpfen sich verflüchtigende Thymotinsäure setzt sich im Kühlrohr und der Vorlage schneeweiss und krystallinisch ab, bildet nach dem Trocknen eine aus kleinen Krystallen bestehende, seideglänzende, lockere Masse, löst sich nur wenig in kochendem Wasser und krystallisirt daraus beim langsamen Erkalten in sehr langen,

feinen Nadeln, schmilzt bei 120° und lässt sich unzersetzt sublimiren. Bei der Destillation mit Aetzbaryt zerfällt sie in Kohlensäure und Thymylalkohol. — Die freie Säure und ihre Salze färben Eisenchlorid tief blau.

Das Bariumsalz krystallisirt in grossen Tafeln. — Die Blei-, Kupfer- und Silbersalze sind Niederschläge.

§. 473. Anthranilsäure, $\left.\begin{matrix} \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} N \\ C_6 H_4 \\ \left.\begin{matrix} CO \\ H \end{matrix}\right\} O \end{matrix}\right.$ (isomerisch mit Benzalanin und Salicylaminsäure). — Sie wurde 1841 von Fritzsche (Ann. 39, 83) entdeckt und ausser von ihm von Liebig (Ann. 39, 91), Gerland (Ann. 86, 147), vorzüglich von Kubel (Ann. 102, 236. — Inauguraldiss. 1860) und von Griess (Ann. 117, 39) untersucht. — Man kocht fein gepulverten Indigo (1 Th.) mit (etwa 10 Th.) Natronlauge von 1,38 spec. Gew. mehrere Tage unter Zusatz von Braunstein und häufiger Ersetzung des verdampfenden Wassers, bis die Farbe der Masse hellgelblich geworden ist, löst sie in heissem Wasser, filtrirt, versetzt mit verdünnter Schwefelsäure in geringem Ueberschuss, filtrirt wieder, macht das Filtrat mit Natronlauge alkalisch und verdampft, wobei die Lauge von dem herauskrystallisirenden schwefelsauren Natrium von Zeit zu Zeit abgegossen wird. Der trockne Rückstand wird mit Weingeist bei gewöhnlicher Temperatur ausgezogen, der Auszug verdunstet und die heisse wässrige Lösung des Rückstandes mit Essigsäure vermischt. Nach längerer Zeit scheidet sich Anthranilsäure ab, die durch häufiges Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt wird (Kubel). — Aus verdünnten Lösungen krystallisirt die Anthranilsäure beim langsamen Verdunsten in zolllangen, stark glänzenden, flachen Säulen, aus heisser concentrirter Lösung in zarten Blättchen; sie löst sich leicht in Weingeist, Aether und kochendem Wasser und in etwa 250 Th. kaltem Wasser, besitzt einen süsslichen Geschmack, lässt sich bei sehr vorsichtigem Erhitzen sublimiren, schmilzt bei 132°, entwickelt in etwas höherer Temperatur Kohlensäure und wenn diese auf 182° gestiegen ist, besteht der Rückstand aus reinem Anilin. — Die verdünnte, wässrige Lösung entwickelt beim Einleiten salpetriger Säure Stickgas und liefert dann beim Abdampfen Salicylsäure (Gerland):

$$C_7 H_7 N O_2 + N H O_2 = \underset{\text{Salicylsäure.}}{C_7 H_6 O_3} + H_2 O + 2 N.$$

Beim Einleiten der salpetrigen Säure in die kalt gehaltene alkoholische Lösung setzt sich ein Körper in fast weissen Krystallen ab, von welchem der Rest durch Aether aus der Mutterlauge gefällt wird. Seine Zusammensetzung ist $C_{14} H_8 N_4 O_4, N H O_3$ und seine Bildung erfolgt nach der Gleichung:

$$2 C_7 H_7 N O_2 + 2 N H O_2 + N H O_3 = C_{14} H_8 N_4 O_4, N H O_3 + 4 H_2 O.$$

Oder, wenn man versucht diese Bildung durch rationelle Formeln zu erklären, so könnte es auf folgende Weise geschehen (vergl. Benzalanin):

$$\begin{matrix} N\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. & \begin{matrix}H\\CO\end{matrix}\Big\}O \\ C_6H_4, & C_6H_4 \\ O\left\{\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right. & \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}N \end{matrix} + 2NHO_2 + NHO_3 = \begin{matrix} N\left\{\begin{matrix}\overset{'''}{N}\\ \end{matrix}\right. & CO\Big\}O \\ C_6H_4\,C_6H_4 & \\ O\left\{\begin{matrix}CO\\ \end{matrix}\right. & \overset{'''}{N}\Big\}N \end{matrix}, NHO_3 + 4H_2O.$$

2 Mol. Anthranilsäure. Neue Verbindung.

Während also bei der Bildung des Azobenzalanins 2 Mol. Benzalanin dadurch zusammengehalten werden, dass für 3 H ein Atom N eintritt, entsteht diese Verbindung, indem für 6 H zwei Atome N eintreten und ausserdem noch ein Molecül Salpetersäure sich damit verbindet. Die neue Verbindung krystallisirt in zolllangen Nadeln, löst sich nicht in Aether, schwierig in kaltem Alkohol, leicht in kaltem Wasser, färbt sich allmälig an der Luft, verpufft schon unter 100°, entwickelt beim Erwärmen mit Salzsäure Chlor und beim Uebergiessen mit wässrigem Ammoniak Stickgas. Erwärmt man die wässrige Lösung, so tritt Zersetzung in Stickgas, Salpetersäure und Salicylsäure ein:

$$C_{14}H_8N_4O_4,NHO_3 + 2H_2O = \underset{\text{Salicylsäure.}}{2C_7H_6O_3} + NHO_3 + 4N$$

(Griess).

Beim Kochen der Anthranilsäure mit chlorsaurem Kalium und Salzsäure entsteht Chloranil. Chlor in gelinder Wärme mit der trocknen Säure zusammengebracht oder in die wässrige Lösung geleitet, bewirkt Zersetzung, bei welcher vorzugsweise Trichloranilin auftritt. Concentrirte Schwefelsäure bildet in der Wärme unter Kohlensäureentwickelung Sulfanilsäure. Mit Schwefelsäureanhydrid vereinigt sie sich zu Disulfoanthranilsäure.

Die Anthranilsäure reagirt sauer und bildet mit Metallen und Säuren Salze.

Salzsaure Anthranilsäure, $C_7H_7NO_2,HCl$. Feine, filzig verwebte Nadeln, die sich aus der Lösung der Anthranilsäure in erwärmter rauchender Salzsäure beim Erkalten abscheiden. Sie schmelzen beim Erhitzen, entwickeln Kohlensäure und lassen salzsaures Anilin zurück. — Salpetersaure Anthranilsäure, $C_7H_7NO_2,NHO_3$. Grosse, prismatische Krystalle. — Schwefelsaure Anthranilsäure, $2C_7H_7NO_2,SH_2O_4$. Strahlig gruppirte Nadeln. — Oxalsaure Anthranilsäure, $2C_7H_7NO_2,C_2H_2O_4$. Kleine seideglänzende Schuppen. — Verbindungen der salzsauren Anthranilsäure mit Platinchlorid oder der salpetersauren mit salpetersaurem Silber konnten nicht dargestellt werden.

Anthranilsaures Kalium, $C_7H_6KNO_2 + H_2O$. Leicht lösliche, sehr flache, glänzende Tafeln. — Anthranilsaures Calcium. Farblose Rhomboeder, leicht in heissem, wenig in kaltem Wasser löslich. — Anthranilsaures Barium. In kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche glänzende Blättchen. — Anthranilsaures Silber, $C_7H_6AgNO_2$. Krystallisirt aus kochendem Wasser in silberglänzenden Blättchen oder bräunlichen feinen Nadeln. — Salze, in welchen 2 At. H durch Metalle ersetzt sind, konnten nicht erhalten werden.

Anthranilsäure-Methyläther, $C_7H_6(CH_3)NO_2$. — Das Silbersalz der Anthranilsäure wird in zugeschmolzenen Röhren mit Jodmethyl auf 100° erwärmt. — In Weingeist und Aether leicht, in Wasser kaum lösliche seideglänzende Blättchen, von saurer Reaction.

Anthranilsäure-Aethyläther, $C_7H_6(C_2H_5)NO_2$. — Aus dem Silbersalz und Jodäthyl wie der vorige Aether zu bereiten. — Zarte, concentrisch gruppirte Nadeln, leicht in Weingeist und Aether, schwierig in Wasser löslich, beim Erhitzen schmelzend und in höherer Temperatur unzersetzt destillirend; bei der Destillation mit Kali zerlegt er sich in Kohlensäure und Aethylanilin. — Der Aethyläther reagirt wie auch der Methyläther sauer und kann noch 1 At. H gegen Metalle vertauschen; kocht man ihn mit Wasser und kohlensaurem Barium, so setzt das Filtrat einen unter dem Mikroskop körnig krystallinisch erscheinenden Niederschlag ab und die Mutterlauge hinterlässt einen gelben, harzartigen, bei 100° spröde werdenden Rückstand von der Zusammensetzung $C_7H_5Ba(C_2H_5)NO_2$.

Disulfoanthranilsäure, $\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_7\overset{''}{H}_4O \\ \overset{''}{S}O_2\end{matrix}\right\}N \\ \left.\overset{''}{S}O_2\right\}O \\ \left.H_3\right\}O_2\end{matrix}\right.$ (Kubel). — Auf Anthranilsäure leitet man Schwefelsäureanhydrid, und wenn fast Alles in eine zähflüssige Masse verwandelt ist, verflüchtigt man den Ueberschuss des Schwefelsäureanhydrids durch gelindes Erwärmen (wobei weder Kohlensäure noch schweflige Säure auftreten). Die Masse löst man in Wasser, neutralisirt mit kohlensaurem Blei, fällt aus dem Filtrat mit Schwefelwasserstoff das Blei und verdunstet es im Wasserbade zur Syrupsconsistenz; nach einiger Zeit setzen sich Krystalle der Disulfoanthranilsäure ab, die durch Waschen mit starkem und Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist rein erhalten werden. — Zarte Nadeln, die stark sauer reagiren, leicht in Wasser, wenig in Weingeist, nicht in Aether löslich sind, beim Erhitzen sich aufblähen und leicht verbrennliche Kohle hinterlassen. Die Disulfoanthranilsäure ist dreibasisch. — Das neutrale Natrium- und Bariumsalz sind leicht löslich und trocknen zum Gummi ein; Kupfer- und Bleisalze bringen mit ihrer Lösung keinen Niederschlag hervor. — Das neutrale Silbersalz, $C_7H_4Ag_3NS_2O_8 + 2H_2O$, durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Silber dargestellt, bildet harte, etwas bräunlich gefärbte, kugelförmig gruppirte Krystalle, die sich nicht in Weingeist, schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser lösen, schon an der Luft verwittern und bei 70° das Krystallwasser vollständig verlieren. — Das zweibasische Silbersalz, $C_7H_5Ag_2NS_2O_8$, gewinnt man durch Ausfällen des Silbers aus 1 Th. des neutralen Salzes und Vermischen des Filtrats mit noch 2 Th. desselben Salzes in bündelförmig vereinigten, seideglänzenden Nadeln, die in Wasser leichter löslich sind, als das neutrale Salz. — Das einbasische Silbersalz, $C_7H_6AgNS_2O_8$, krystallisirt ebenfalls in feinen Nadeln. (Die Salze sind nicht auf Stickstoff geprüft; ihre procentische Zusammensetzung passt auch für Salze einer Säure $C_7H_8S_2O_9$.)

§. 474. Salicylursäure, $\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H \\ \overset{''}{C}O \\ \overset{''}{C}H_2 \\ C_7\overset{''}{H}_4O\end{matrix}\right\}N \\ \left.H_2\right\}O_2\end{matrix}\right.$ (Bertagnini, Ann. 97, 248). — Der nach dem Genuss der Salicylsäure gelassene Harn wird eingedampft, filtrirt, mit Salzsäure angesäuert und mit Aether geschüttelt; die ätherische Lösung lässt beim Eindampfen ein Gemenge von Salicylsäure und Salicylursäure,

die man aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt und dann in einem Luftstrom auf 140° bis 150° erhitzt, wobei sich die Salicylsäure verflüchtigt, die Salicylursäure zurückbleibt. — Concentrisch gruppirte, feine, glänzende Nadeln, von bitterlichem Geschmack, bei 160° schmelzend, beim Erkalten undeutlich krystallinisch erstarrend, bei 170° unter Bräunung und Verflüchtigung von Salicylsäure sich zersetzend, in Weingeist, Aether und kochendem Wasser leicht, in kaltem Wasser wenig löslich. Kochendes Barytwasser lässt die Salicylursäure unverändert, kochende Salzsäure zerlegt sie in Glycocoll und Salicylsäure, mit Wasser und Bleisuperoxyd gekocht wird dieses entfärbt und aus der erkaltenden Lösung setzen sich kleine, glänzende Krystalle ab. Eisenoxydlösungen werden von der Salicylursäure violett gefärbt. Die Salicylursäure ist ohne Zweifel zweibasisch; (Salze sind nicht analysirt).

Das Bariumsalz krystallisirt aus heisser, wässriger Lösung in grossen, harten, durchsichtigen Säulen, die wenig in kaltem Wasser löslich sind. — Das Calciumsalz, mit kohlensaurem Calcium dargestellt, bildet in kaltem Wasser schwer lösliche, concentrisch gruppirte Nadeln; Kalkmilch in die erwärmte, wässrige Säure getragen, löst sich erst klar auf und erstarrt dann plötzlich zu einer aus glänzenden Blättchen bestehenden Krystallmasse.

§. 475. Salicylige Säure, spirige Säure, Salicylaldehyd, C_7H_6O. — Der Aldehyd der zweibasischen Salicylsäure müsste die Zusammensetzung $C_7H_6O = \left.\begin{matrix} C_7H_4O \\ H_2 \end{matrix}\right\}$ haben, diese Verbindung ist jedoch noch unbekannt. Der hier abgehandelte Körper ist ein Zwischenglied zwischen dem eigentlichen Aldehyd und der Salicylsäure:

$$\left.\begin{matrix} C_7\overset{\prime\prime}{H}_4O \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2, \qquad \left.\begin{matrix} H \\ C_7\overset{\prime\prime}{H}_4O \\ H \end{matrix}\right\} O, \qquad \left.\begin{matrix} C_7\overset{\prime\prime}{H}_4O \\ H_2 \end{matrix}\right\}$$

Salicylsäure. Salicylige Säure. Salicylaldehyd.

(vergl. §. 202), er besitzt daher die charakteristischen Eigenschaften der Säuren, bildet z. B. mit den Metallen Salze, und auch die der Aldehyde, verbindet sich z. B. mit den sauren schwefligsauren Alkalien und bildet mit Ammoniak einen Hydramid.

Die salicylige Säure wurde 1834 von Pagenstecher (Centralbl. 1835, 137) im flüchtigen Oel aus den Blüthen der Spiraea ulmaria aufgefunden, 1839 von Piria (Ann. 29, 300) aus dem Salicin dargestellt und von Dumas (Ann. 29, 306) und Ettling (Ann. 29, 309) die Identität dieser auf verschiedenen Wegen erhaltenen Verbindungen nachgewiesen. Sie wird auch erhalten bei Destillation des Krauts von Spiraea ulmaria, digitata, lobata, filipendula (nicht aus den strauchartigen Spiräen) und der Blüthen von Crepis foetida mit Wasser (Wicke, Ann. 83, 175; 91, 374); bei Behandlung des Salicins und Populins mit oxydirenden Substanzen und bei der trocknen Destillation der Chinasäure.

Das Oel der genannten Spiräaarten, welches ausser salicyliger Säure noch andere Stoffe enthält, wird mit Kali neutralisirt, der Destillation unterworfen und der fast trockne Rückstand nach Uebersättigung mit Phosphorsäure nochmals destillirt. — In eine Retorte bringt man 3 Th. Salicin, 3 Th. gepulvertes, chromsaures Kalium, schüttelt mit 24 Th. Wasser tüchtig um, fügt darauf noch $4\frac{1}{2}$ Th. Schwefelsäure verdünnt mit 12 Th. Wasser hinzu und destillirt bis 20 Th. über-

gegangen sind; den Rückstand mischt man mit 20 Th. Wasser und destillirt wieder. Aus dem vom Oel getrennten wässrigen Destillat gewinnt man bei der Destillation für sich noch mehr Oel, welches mit dem zuerst erhaltenen vereinigt, entwässert und rectificirt wird (Ettling, Ann. 35, 259).

Die salicylige Säure ist ein farbloses Oel, das bei — 20° grosse durchsichtige Krystalle bildet, bei 196°,5 siedet und bei 13°,5 das spec. Gew. 1,173 besitzt; es riecht angenehm (nach Spiraea ulmaria), schmeckt brennend, löst sich ziemlich reichlich in Wasser, in jedem Verhältniss in Weingeist und Aether, röthet Lackmus und giebt in wässriger Lösung mit Eisenchlorid eine violette, mit Kalilauge eine gelbe Färbung (diese Reactionen dienen zur Nachweisung der salicyligen Säure in wässrigen Destillaten von Pflanzen).

Die salicylige Säure röthet sich an der Luft, soll aber nicht Sauerstoff absorbiren; beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure, chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure, Silberlösung und beim Schmelzen mit Kalihydrat bildet sich Salicylsäure. — Chlor und Brom bilden Substitutionsproducte, Jod löst sich unverändert in derselben; bei gelindem Erwärmen mit Salpetersäure entsteht eine Nitroverbindung und bei Behandlung mit einer kalten Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure ein Gemenge mehrerer Nitroverbindungen; durch anhaltendes Kochen mit Salpetersäure wird sie in Pikrinsäure und Kohlensäure verwandelt. Beim Kochen mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium bilden sich Kohlensäure und Chloranil. Concentrirte Schwefelsäure färbt die salicylige Säure gelb und mit Schwefelsäureanhydrid bildet sich ein neutraler, in grossen Prismen krystallisirender Körper, der mit der salicyligen Säure isomer (oder polymer) ist.

Wässriges oder gasförmiges Ammoniak vereinigen sich mit der salicyligen Säure (unter Wasserabscheidung) zu Salhydramid, mit Anilin entsteht Salicylanilid und mit sauren schwefligsauren Alkalien vereinigt sie sich zu krystallisirenden Verbindungen. — Beim Erhitzen mit Säurechlorüren entweicht Salzsäure und es bilden sich krystallisirende Verbindungen, die durch Substitution von 1 At. H in der salicyligen Säure durch Säureradicale entstanden sind.

Die salicylige Säure ist einbasisch, sie zerlegt die kohlensauren Alkalien, bildet mit den Alkalien lösliche, mit den übrigen Metallen meist unlösliche Salze; im feuchten Zustande zersetzen sie sich rasch und nehmen dabei braune oder schwarze Färbung an.

Salicyligsaures Kalium, $C_7H_5K\Theta_2 + H_2\Theta$. Die Lösung der salicyligen Säure in verdünntem Weingeist (3 Vol.) wird mit Kali versetzt, bis alles fest geworden ist, dann in der Wärme in mehr Weingeist gelöst, die beim Erkalten anschiessenden Krystalle mit wenig kaltem Weingeist gewaschen und rasch getrocknet (Ettling, Ann. 35, 250). Oder die salicylige Säure wird mit sehr concentrirter Kalilauge vermischt und die gebildete gelbe Krystallmasse aus wenig heissem absolutem Alkohol umkrystallisirt (Piria, Ann. 30, 161). Gelbe, in Wasser und Weingeist leicht lösliche, quadratische Tafeln, die sich im trocknen Zustande unzersetzt halten, im feuchten Zustande an der Luft Sauerstoff aufnehmen und sich zersetzen. — Diese Zersetzung ist von Piria (Ann. 30, 167) genauer verfolgt. Das feuchte Salz nimmt Sauerstoff auf ohne ein anderes Gas dafür abzugeben, in einer sauerstofffreien Atmosphäre hält es sich unverändert.

Es verwandelt sich in eine schwarze kohlige Materie, aus der Wasser alles Kalium als essigsaures Salz auszieht, und ein schwarzes, kienrussähnliches, in Alkohol, Aether und den Alkalien leicht lösliches Pulver — Melansäure — ungelöst lässt. — Es wird durch Säuren unverändert aus der alkalischen Lösung wieder gefällt, zersetzt kohlensaure Alkalien unter Aufbrausen, verbrennt auf dem Platinblech ohne Flamme und giebt in ammoniakalischer Lösung mit salpetersaurem Silber einen schwarzen Niederschlag. Die Zusammensetzung der Melansäure scheint $C_{10}H_8O_5$, die des Silberniederschlags $C_{10}H_6(NH_2Ag)_2O_5$ zu sein und die Bildung aus der salicyligen Säure könnte erfolgen nach der Gleichung:

$$2 C_7H_6O_2 + 2 H_2O + O_3 = C_{10}H_8O_5 + 2 C_2H_4O_2.$$

Saures salicyligsaures Kalium, $C_7H_5KO_2, C_7H_6O_2$, wird durch Vermischen einer heissen weingeistigen Lösung des vorhergehenden Salzes mit salicyliger Säure — bis eine Probe beim Abkühlen spiessige und keine blättrige Krystalle mehr absetzt — in büschelförmig gruppirten Nadeln gewonnen, die nach dem Abwaschen der Mutterlauge vollkommen weiss sind (Ettling l. c.). — Salicyligsaures Barium, $C_7H_5BaO_2 + H_2O$. Es wird als gelbes Pulver aus der Lösung der Kaliumverbindung durch Chlorbarium gefällt oder krystallisirt aus mit salicyliger Säure heiss gesättigtem Barytwasser beim Erkalten in gelben Nadeln, die bei 160° im Luftstrom das Wasser verlieren (Piria). — Salicyligsaures Blei, $C_7H_4Pb_2O_2$ oder $C_7H_5PbO_2 + PbHO$ (?). Die weingeistige oder wässrige Lösung der salicyligen Säure giebt nach Zusatz einer grösseren Menge Bleiessig oder Bleizucker und Ammoniak einen flockigen, allmälig körnig werdenden Niederschlag, der sich in der erwärmten Flüssigkeit löst und beim Erkalten in hochgelben, schweren Körnern wieder abscheidet (Ettling). — Salicyligsaures Kupfer, $C_7H_5CuO_2$. Die Lösung der salicyligen Säure in 50 bis 60 Vol. Weingeist färbt sich mit essigsaurem Kupfer grün und setzt nach einigen Minuten grüne, glänzende Krystalle ab, die sich auf Zusatz von wenig Kali noch vermehren. — Bei 220° färbt sich dieses Salz braun, liefert Kohlenoxyd, Kohlensäure, salicylige Säure, Benzoyl-Salicyligsäureanhydrid und der Rückstand enthält Salicylsäure (Ettling l. c.; Ann. 53, 77). Sieht man nur die beiden letzten Producte als wesentlich an, so erfolgt die Zersetzung wahrscheinlich nach der Gleichung:

$$3 C_7H_5CuO_2 = \underset{\text{Benzoyl-Salicyligsäureanhydrid}}{C_{14}H_{10}O_3} + \underset{\text{Salicylsaures Kupfer}}{C_7H_5CuO_3} + 2 Cu.$$

Salicyligsaures Silber wird aus der concentrirten Lösung des Kaliumsalzes durch salpetersaures Silber als gelber, schnell grün und schwarz werdender Niederschlag gefällt; in verdünnteren Lösungen entsteht kein Niederschlag, aber beim Erwärmen oder nach längerem Stehen wird das Glas versilbert (Ettling).

Salicylschweflige Säure, $\left.\begin{matrix} SO'' \\ (C_7H_5O)H \end{matrix}\right\} O_2$ (Bertagnini, Ann. 85, 193). — Ihre Salze bilden sich beim Auflösen der salicyligen Säure in den Lösungen der sauren schwefligsauren Alkalien. — Das Ammoniumsalz scheidet sich erst ölig ab, erstarrt dann krystallinisch und schiesst aus der Lösung in wenig warmem Wasser in schwach gelblichen Nadeln an, die an der Luft in einigen Tagen zu einer zähen Substanz werden. — Das Kaliumsalz, $\left.\begin{matrix} SO'' \\ (C_7H_5O)K \end{matrix}\right\} O_2 + H_2O$, bildet kugelförmig gruppirte, weisse Nadeln, die sich aus der Lösung der salicyligen Säure in saurem schwefligsaurem Kalium oder aus der mit schwefliger Säure gesättigten weingeistigen Lösung des salicyligsauren Kaliums abscheiden. — Das Natriumsalz bildet schöne glänzende Krystalle.

Chlorsalicylige Säure, $C_7H_5ClO_2$. — Chlorgas wird von salicyliger Säure unter starker Wärme- und Salzsäureentwickelung absorbirt, beim Erkalten gesteht Alles zu einer gelblichen krystallinischen Masse, aus deren weingeistiger Lösung die chlorsalicylige Säure in farblosen, perlmutterglänzenden Tafeln anschiesst. Sie riecht eigenthümlich unangenehm, löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und den Alkalien, schmilzt und verflüchtigt sich beim Erhitzen und wird beim Kochen mit concentrirter Kalilauge nicht zersetzt. — Das Kaliumsalz krystallisirt in rothen Schuppen, das Bariumsalz, $C_7H_4ClBaO_2$, ist ein gelber, krystallinischer Niederschlag.

Die chlorsalicylige Säure bildet mit Ammoniak Wasser und Chlorhydrosalicylamid (Piria, Ann. 30, 169).

In den sauren schwefligsauren Alkalien löst sich die chlorsalicylige Säure und liefert mit ihnen die Salze der chlorsalicylschwefligen Säure, die in weissen Krystallen anschiessen (Bertagnini l. c.).

Bromsalicylige Säure, $C_7H_5BrO_2$. — Sie wird durch Einwirkung des Broms auf salicylige Säure — entweder der trocknen oder wässrigen oder weingeistigen Lösung derselben — gewonnen, krystallisirt aus Weingeist in kleinen, gelblichen Säulen und gleicht in ihren Eigenschaften der chlorsalicyligen Säure (Piria, Bertagnini l. c.).

Bibromsalicylige Säure, $C_7H_4Br_2O_2$. — Zur wässrigen oder weingeistigen Lösung der salicyligen Säure wird so lange Brom gefügt, bis dessen Farbe nicht mehr verschwindet, und der Niederschlag in heissem Weingeist gelöst, welcher zuerst Krystalle dieser Verbindung, dann Krystalle der bromsalicyligen Säure absetzt. — Gelbliche, lange Nadeln, nicht in Wasser, aber in Weingeist und Aether löslich und mit den Basen Salze bildend (Heerlein, Journ. f. prakt. Chem. 32, 65).

Bromsalicylige und bibromsalicylige Säure geben nach Behandlung ihrer weingeistigen und mit etwas Ammoniak vermischten Lösung mit Schwefelwasserstoff auf Zusatz von Wasser harzige, nicht krystallinische Niederschläge von der Zusammensetzung C_7H_5BrSO und $C_7H_4Br_2SO$, die sich in Alkalien lösen und durch Säuren aus der Lösung wieder abgeschieden werden (Heerlein l. c.).

Nitrosalicylige Säure, $C_7H_5(NO_2)O_2$. — Salicylige Säure wird mit nicht überschüssiger, mässig concentrirter Salpetersäure erwärmt und die beim Erkalten abgeschiedene Krystallmasse aus Weingeist umkrystallisirt. — Goldgelbe, durchsichtige Nadeln, beim Erhitzen schmelzend, beim Erkalten krystallinisch erstarrend und in höherer Temperatur zum Theil unzersetzt sublimirend; sie lösen sich wenig in Wasser, leicht in Weingeist und Aether. Die nitrosalicylige Säure färbt die Haut und Lackmuspapier gelb und bildet gelbe oder rothgelbe Salze. — Das Bariumsalz, $C_7H_4Ba(NO_2)O_2$, schiesst beim Verdunsten seiner wässrigen Lösung in rothgelben Krystallblättern an (Löwig, Pogg. Ann. 36, 394. Löwig und Weidmann, ibid. 46, 57). — Die weingeistige mit Ammoniak vermischte Lösung der Säure setzt nach dem Einleiten von Schwefelwasserstoff auf Zusatz von Salzsäure einen rothbraunen harzigen Niederschlag ab (Heerlein, l. c.). — Mit den sauren schwefligsauren Alkalien bildet die nitrosalicylige Säure Verbindungen, von welchen die Natrium- und Kaliumverbindung in gelben Nadeln anschiessen, die Ammoniumverbindung nicht zu krystallisiren scheint (Bertagnini l. c.).

Limpricht, Heinrich,

Lehrbuch der Organischen Chemie

Bd.: 2

Braunschweig 1861

Chem. 211 qc-2
urn:nbn:de:bvb:12-bsb10073305-1